

Jacques Pironon	Directeur de recherche - Université Nancy I	Rapporteur
Jean-Pierre Ollivier	Professeur - INSA de Toulouse	Rapporteur
Henri Van Damme	Professeur – ESPCI	Examineur
Denis Damidot	Professeur - Ecole des Mines de Douai	Directeur de thèse
Emmanuel Ledoux	Professeur - Ecole des Mines de Paris	Président
Vincent Lagneau	Maître de recherche - Ecole des Mines de Paris	Examineur
Eric Lécolier	Ingénieur de recherche – IFP	Examineur
Georges Aouad	Enseignant-Chercheur – Ecole des Mines de Douai	Examineur
Patrick le Bescop	Ingénieur de Recherche – CEA	Invité

Remerciements

C'est un grand plaisir pour moi d'écrire ces quelques mots qui vont me permettre de témoigner de toute la gentillesse, la disponibilité et la qualité scientifique des personnes que j'ai côtoyées durant ces trois dernières années.

Cette thèse a été réalisée au Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, en collaboration avec la Division Chimie et Physico-chimie appliquée de l'IFP qui a financé ces travaux dans le cadre d'une convention CIFRE, ainsi que le Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur Denis Damidot, directeur du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, également directeur de thèse. Je le remercie pour son implication dans ces travaux et pour la qualité de ses conseils scientifiques.

J'adresse de vifs remerciements à Messieurs Jacques Pironon, Directeur de Recherche au laboratoire G2R de l'Université de Nancy et Jean-Pierre Ollivier, professeur à l'INSA de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Patrick Le Bescop (CEA Saclay), Henri Van Damme (ESPCI, Paris) et Vincent Lagneau (Ecole des Mines de Paris) d'avoir examiné ce travail avec attention. J'adresse un très grand merci à Monsieur Emmanuel Ledoux d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Eric Lécolier, ingénieur de recherche à l'IFP, pour sa disponibilité et la qualité de son encadrement malgré la distance (merci le téléphone) et ses lourdes charges. Merci Eric !

Je souhaite remercier particulièrement Monsieur Alain Rivereau, cadre technique à l'IFP, pour sa disponibilité, son assistance précieuse durant ces trois années et sans qui je n'aurais sans doute pas pu obtenir les résultats exposés ci-après. On a rarement l'occasion de rencontrer une personne aussi investie et passionnée dans son travail. Merci également Alain pour le bon chocolat !...En évoquant l'investissement, je pense également à Madame Nathalie Ferrer, qui évoque les problèmes rencontrés sur le matériel dès le matin à 7h30...Quelle réactivité !

Je souhaite aussi exprimer mes remerciements à Monsieur Georges Aouad, enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide, tant sur les aspects expérimentaux que numériques.

Je remercie les personnes m'ayant fait découvrir les différentes techniques d'analyses ou pour leur assistance :

- Jean-Baptiste d'Espinose (ESPCI, Paris), pour son implication dans mes résultats obtenus en RMN. Il est incontestablement un scientifique complet.
- Philippe Recourt (Université de Lille 1), Paul Blervaque, Cyrille Gardès et Ghislain Louis (Ecole des Mines de Douai) pour les analyses au MEB/EDS rendues parfois difficiles par la nature du matériau.

- Nathalie Ferrer (IFP, Rueil) pour sa gentillesse et son implication dans ces travaux.
- Guillaume Potier et Michael D'Helft (Ecole des Mines de Douai) pour leur assistance technique et leur sympathie.

Je tiens également à remercier les secrétaires que j'ai côtoyées à Douai et à Rueil et qui ont permis de rendre mes très nombreux déplacements plus faciles : Mesdames Carole Delchambre et Jacqueline Woitrain (« Euh...c'est pour une commande de billets de train... »), ainsi que Mesdames Jacqueline Vigier et Corinne Veyrat-D'Urbet (« Euh...c'est pour une réservation de trois nuits d'hôtel... »). Merci donc à vous toutes pour votre patience et votre gentillesse.

Je remercie Patrick Dégrugilliers dit « Papy », le seul géologue du laboratoire GCE de l'Ecole des Mines de Douai, avec qui j'ai pu avoir des discussions oniriques sur les roches et écouter toutes ses petites anecdotes.

Une petite dédicace à tous les collègues thésards de Douai et Rueil que j'ai pu croiser ou avec qui j'ai partagé un bureau : Fred, Yann, Than et Thang (tous docteurs dorénavant), Nassim (monsieur fibres), Raphaëlle, les Rueillois Emilie, Arnaud, Elodie (tiens, une autre géologue et Mirecurtienne en plus !).

Je pense bien entendu aux personnes que j'ai pu rencontrer bien avant cette thèse et qui sont un peu responsables de mon goût prononcé pour la recherche : Laurent Richard, Emmanuel Caroli et Marc Lescanne. Je pense également aux amis que j'ai peu l'occasion de revoir dans mes Vosges natales : Emilie, Jokos, Allan, Julien, Anne-Sophie (la Meurthe et Mosellane), Dod (la Meusienne)...J'en oublie sûrement.

Je ne peux clore ces remerciements sans avoir une pensée toute particulière pour ma famille qui m'a beaucoup soutenue et mes proches. J'adresse donc ces derniers mots à ma maman (qui m'a souvent demandé « Alors, tu finis quand ? »), les quatre frères (« T'as des points pour avoir de l'essence gratuite ? »), mon neveu, ma belle-sœur. Un grand Merci à Claude, Michel, Emilie, Loïc et Charlotte (qui sait plus que n'importe qui par quoi on passe quand on est en thèse) pour leur gentillesse, leur accueil et leur soutien. Je remercie enfin Julien de m'avoir soutenue dans les moments de doutes depuis plus de deux ans, de galères et surtout de m'avoir supportée durant la période de rédaction (mais enfin c'était quand même réciproque...).

Comme le dirait un certain Fred, « Bon ben voilà... » ça, c'est fait, me voilà donc partie pour de nouvelles aventures...

Résumé

Cette thèse avait pour objectif principal de mieux comprendre le comportement de matériaux cimentaires soumis à la lixiviation en conditions de fond de puits.

Un montage expérimental a été mis au point permettant de réaliser des lixiviations de matériaux cimentaires en température et pression, avec un renouvellement permanent du fluide agressif correspondant ici à une saumure contenant des carbonates.

Les essais qui ont été effectués à 80°C-1 bar, 80°C-70 bar et 80°C-200 bar, ont mis en évidence un fort effet de la pression conduisant à un mécanisme d'altération des pâtes de ciment différent de celui observé à pression atmosphérique. L'épaisseur dégradée est plus élevée que le front de dissolution totale de la portlandite car il existe une zone de dissolution partielle de ce minéral qui croît rapidement au sein de l'échantillon et qui souvent remplace tout le cœur non altéré des échantillons. Cette zone est également le siège de précipitations secondaires conduisant à une succession de fronts de dissolution – précipitation (et carbonatation dans notre cas), qui complexifient nettement le mécanisme d'altération.

Ainsi, il n'est pas possible d'extrapoler des résultats obtenus à pression atmosphérique sur des pâtes de ciment pour des pressions plus élevées. Ceci ne semble pas être le cas pour des matrices cimentaires à haute performance qui sont également très peu altérées, même à pression élevée.

Les simulations effectuées à l'aide du code de transport réactif HYTEC ont permis de reproduire les principaux résultats expérimentaux uniquement réalisés à pression atmosphérique. Toutefois des simulations originales en 2D ont permis d'optimiser le dispositif expérimental et surtout de comparer les différents dispositifs de lixiviation utilisés durant la thèse.

Mots-clés : ciment de puits, stockage géologique du CO₂, saumure, lixiviation, hautes pressions, modélisation, durabilité.

Abstract

This thesis had as a principal objective to better understand oilwell cement behaviour during leaching under downhole conditions.

A specific device was developed, making it possible to carry out leaching tests on cement pastes in temperature and pressure, with a permanent renewal of the aggressive fluid corresponding here to a brine containing carbonates.

The tests which were carried out at 80°C-1 bar, 80°C-70 bar and 80°C-200 bar, highlighted a strong effect of the pressure leading to a mechanism of deterioration of the cement pastes different from that observed at atmospheric pressure. The degraded thickness is larger than the zone of total dissolution of the portlandite because there is a zone of partial dissolution of this mineral which grows quickly within the sample and which often replaces all the undegraded parts of the samples. Secondary precipitations, leading to a succession of areas of dissolution - precipitation (and carbonation in our case), are observed in this zone. This makes more complex the mechanism of deterioration.

Thus, it is not possible to extrapolate results obtained at atmospheric pressure on cement pastes for higher pressures. This does not seem to be the case for high performance cementitious matrices which are also undegraded even at high pressure.

The simulations carried out using the code of reactive transport HYTEC made it possible to reproduce the experimental results only carried out at atmospheric pressure. However, original simulations in 2D made it possible to optimize the experimental device and especially to compare the different devices of leaching during the study.

Key words : oilwell cement, CO₂ geological storage, brine, leaching, high pressures, modelling, durability.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	3
RESUME	5
ABSTRACT	6
TABLE DES MATIERES	7
TABLE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA MICROSTRUCTURE DES PATES DE CIMENT ET LEUR DEGRADATION PAR LIXIVIATION .	25
1.1 INTRODUCTION	25
1.2 MICROSTRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT.....	25
1.2.1 Le ciment Portland	25
1.2.2 Les ciments utilisés pour cimenter les puits pétroliers.....	26
1.2.3 L'hydratation du ciment à température ambiante	30
1.2.3.1 Les hydrates formés à 25°C et pression atmosphérique	30
1.2.3.2 Cinétique d'hydratation et microstructure d'une pâte de ciment	35
1.2.4 Effet de la température et de la pression sur l'hydratation du ciment Portland ...	39
1.2.4.1 Influence de la température et de la pression sur les hydrates.....	39
1.2.4.2 Les phases présentes lors de l'hydratation d'un ciment de classe G à haute pression et haute température	44
1.2.4.3 Influence de la température et de la pression sur la porosité.....	44
1.3 LA LIXIVIATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES	45
1.3.1 Introduction	45
1.3.2 Impact des conditions expérimentales.....	45
1.3.2.1 Effet de la composition de la solution lixiviante	45
1.3.2.2 Impact de la température et de la pression.....	52
1.3.3 Effet de la microstructure de la pâte de ciment.....	55
1.3.3.1 Effet du rapport E/C et de la porosité totale initiale.....	55
1.3.3.2 Effet de la fumée de silice.....	57
1.3.4 Une diversité de paramètres pris en compte lors des essais de lixiviation.....	57
1.4 SYNTHESE DES DONNEES ACQUISES	59

CHAPITRE 2 : METHODE EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE LA LIXIVIATION DES MATERIAUX DE CIMENTATION DES Puits EN CONDITIONS DE FOND 63

2.1	PREPARATION ET MATURATION DES ECHANTILLONS AVANT LIXIVIATION	64
2.1.1	Les formulations étudiées.....	64
2.1.2	Conditions de prise des pâtes de ciment.....	66
2.1.3	Conditions de maturation des pâtes de ciment	68
2.1.4	Echantillons « sans échange »	69
2.1.5	Echantillons « avec échange »	70
2.1.6	Cas particulier de la maturation des échantillons à 80°C et 200 bar.....	74
2.2	MODE OPERATOIRE DE LIXIVIATION DES PATES DE CIMENT EN TEMPERATURE ET SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	75
2.3	PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LIXIVIATION EN TEMPERATURE ET PRESSION ...	77
2.3.1	Principe du montage expérimental.....	77
2.3.2	Conception et dimensionnement de la cellule et définition des essais.....	78
2.3.3	Mode opératoire	83
2.3.4	Mise en œuvre d'un essai de lixiviation.....	87
2.4	CONCLUSIONS	87

CHAPITRE 3 : RESULTATS DES EXPERIENCES DE MATURATION ET DE LIXIVIATION..... 89

3.1	INTRODUCTION	89
3.2	CARACTERISATION DES PATES DE CIMENT APRES MATURATION SANS ECHANGE ET AVEC ECHANGE DURANT UN MOIS A 80°C ET 70 BAR.....	90
3.2.1	Observations au MEB/EDS.....	90
3.2.1.1	<i>Echantillons « sans échange »</i>	<i>90</i>
3.2.1.2	<i>Echantillons « avec échange »</i>	<i>93</i>
3.2.2	Diffraction des rayons X	96
3.2.3	Analyses thermogravimétriques	99
3.2.4	RMN du ²⁹ Si et du ²⁷ Al	101
3.2.4.1	<i>Apports de la RMN et exploitation des spectres</i>	<i>101</i>
3.2.4.2	<i>RMN du ²⁹Si pour les échantillons « sans échange »</i>	<i>102</i>
3.2.4.3	<i>RMN du ²⁹Si pour les échantillons « avec échange »</i>	<i>104</i>
3.2.4.4	<i>RMN du ²⁷Al</i>	<i>106</i>
3.2.5	La porosité.....	109
3.2.6	Récapitulatif des caractéristiques des échantillons après maturation.....	110
3.3	INFLUENCE DES CONDITIONS DE MATURATION DE LA PATE DE CIMENT SUR SON COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION A 80°C ET PRESSION ATMOSPHERIQUE (1 BAR).....	111
3.3.1	Echantillons « sans échange » lixiviés un et trois mois à 80°C et pression atmosphérique	111
3.3.1.1	<i>Echantillons « sans échange » lixiviés un mois</i>	<i>111</i>
3.3.1.2	<i>Echantillons « sans échange » lixiviés trois mois</i>	<i>114</i>

3.3.2	Echantillons « avec échange » lixiviés un et trois mois	121
3.3.2.1	Observations au MEB et analyses à la sonde EDS.....	121
3.3.2.2	Analyses thermogravimétriques	123
3.3.2.3	RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al	123
3.3.3	La variation de porosité dans les deux types d'échantillon après lixiviation de trois mois à 80°C et pression atmosphérique	125
3.3.4	pH des lixiviats pour les deux types d'échantillons	126
3.3.5	Synthèse des résultats	126
3.3.5.1	La maturation à 80°C et 70 bar	126
3.3.5.2	Comportement en lixiviation à 80°C et pression atmosphérique.....	128
3.3.5.3	Conclusion.....	129
3.4	EFFET D'UNE PRESSION DE 70 BAR SUR LE COMPORTEMENT EN LIXIVIATION DE PATES DE CIMENT (E/C = 0,44) DURANT 1 MOIS A 80°C	130
3.4.1	Observation visuelle des pâtes de ciment lixiviées « avec » et « sans échange »....	130
3.4.2	Echantillon « sans échange » lixivié un mois	131
3.4.3	Echantillons « avec échange » lixiviés un mois à 80°C et 70 bar.....	141
3.4.3.1	Analyses thermiques.....	141
3.4.3.2	Observations au MEB et analyses EDS	142
3.4.3.3	Diagrammes de diffraction des deux zones.....	143
3.4.4	Synthèse des résultats de lixiviation avec une pression de 70 bar	144
3.5	EFFET D'UNE PRESSION DE 200 BAR SUR LE COMPORTEMENT EN LIXIVIATION DE PATES DE CIMENT (E/C = 0,44) A 80°C PENDANT 21 JOURS	145
3.5.1	Caractérisation des échantillons après maturation d'un mois à 80°C et 200 bar	146
3.5.2	Caractérisation des échantillons après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar	149
3.5.3	Analyses thermogravimétriques pour les deux types d'échantillons	150
3.5.4	Observations au MEB/EDS.....	151
3.5.5	RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al	156
3.5.6	Conclusions sur les lixiviations à 80°C et 200 bar.....	157
3.6	SYNTHESE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR LA LIXIVIATION DE PATE DE CIMENT A 80°C PAR UNE SAUMURE	158
3.7	EFFET DE LA MICROSTRUCTURE INITIALE SUR LA CINETIQUE DE LIXIVIATION EN PRESSION ET TEMPERATURE : ETUDE DE L'ALTERATION D'UN CIMENT HAUTE PERFORMANCE (CHP) A 80°C ET 70 BAR DURANT 10 SEMAINES	159
3.7.1	Description du CHP après maturation avec ou sans échange à 80°C et 70 bar et comparatif avec la pâte de ciment	160
3.7.2	CHP mûré avec ou sans échange à 80°C et 70 bar et lixivié par la saumure 10 semaines dans les mêmes conditions	162
3.8	RECAPITULATIF ET DISCUSSION DES RESULTATS DE LIXIVIATION.....	168
CHAPITRE 4 : MODELISATION DES ESSAIS DE LIXIVIATION A 80°C ET PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	172	
4.1	ETAT DE L'ART SUR LA MODELISATION DE L'ALTERATION DES CEMENTS	172

4.2	LE LOGICIEL HYTEC	175
4.3	RESULTATS DES MODELISATIONS DE LA LIXIVIATION.....	177
4.3.1	La base de données à 80°C.....	177
4.3.2	Simulations en une dimension.....	177
4.3.2.1	<i>Géométrie du domaine unidimensionnel.....</i>	<i>177</i>
4.3.2.2	<i>Caractéristiques physiques et minéralogie des différentes zones pour les échantillons avec ou sans échange.....</i>	<i>181</i>
4.3.3	Modélisations de la lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0,44) en fonction de son mode de maturation initial à 80°C et pression atmosphérique	183
4.3.3.1	<i>Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « sans échange ».....</i>	<i>183</i>
4.3.3.2	<i>Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « avec échange ».....</i>	<i>187</i>
4.3.3.3	<i>Conclusions sur les simulations de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons</i>	<i>191</i>
4.4	SIMULATIONS EN 2 DIMENSIONS DE LA LIXIVIATION PENDANT 12 JOURS DE PATES DE CIMENT A 80°C ET PRESSION ATMOSPHERIQUE DANS UN FLACON DE 4 LITRES ET DANS LA CELLULE DE LIXIVIATION EN PRESSION	192
4.4.1	Présentation des domaines « flacon » et « cellule »	192
4.4.1.1	<i>Géométrie pour la simulation de la lixiviation dans le flacon.....</i>	<i>192</i>
4.4.1.2	<i>Géométrie pour la simulation de la lixiviation dans la cellule HP-HT</i>	<i>193</i>
4.4.2	Les différences entre les environnements de lixiviation	195
4.4.2.1	<i>pH suivant les deux dispositifs de lixiviation à 12 jours.....</i>	<i>195</i>
4.4.2.2	<i>Les concentrations en calcium dans les récipients à 12 jours</i>	<i>197</i>
4.4.2.3	<i>Les vitesses de dégradation à 12 jours.....</i>	<i>198</i>
4.4.3	Conclusions sur les simulations en deux dimensions.....	202
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	203
	CONCLUSION GENERALE	203
	PERSPECTIVES	206
	ANNEXES	207
	BIBLIOGRAPHIE	223

Table des figures et tableaux

Figure 1.1 – Distribution des temps de relaxation d’une pâte de C3S hydraté, gâché avec 20 % de fumée de silice, curé à 80°C pour un temps de cure de 1 mois. Pour comparaison, les distributions de pâtes de C3S pures curées à 20°C à E/C de 0,4 ont été superposées (in [PLA,03])	30
Figure 1.2 – Résultats expérimentaux concernant la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution d’hydratation à T et P ambiantes [COU,00]	32
Figure 1.3 – Evolution du rapport Q^1/Q^2 en fonction de la concentration de chaux en solution [DAM,95a]	34
Figure 1.4 – Courbe de flux thermique dégagé lors de l’hydratation d’un ciment Portland [LEA,98]	36
Figure 1.5 – Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à rapport E/C de 0,35, 0,65 et 0,80 [VER,68]	37
Figure 1.6 – Schéma représentant la différence de distribution de la porosité entre une pâte de ciment classique et une pâte de ciment haute performance avec ajout de fumée de silice	39
Figure 1.7 – Diagramme de phases simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ permettant de mettre en évidence l’influence de la température et de la concentration en sulfate [DAM,92] [DAM,93] [DAM,95 b].....	40
Figure 1.8 – Mesures de solubilité de la portlandite dans H_2O en fonction de la température à 500 bar (d’après Seewald et al [SEE,90])	41
Figure 1.9 – Occurrence des phases hydratées appartenant au système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la température et du rapport molaire global Ca/Si (Dans Meller [MEL,05]).....	43
Figure 1.10 – Coupe d’une pâte de ciment Portland avec E/C de 0,38 après trois mois de lixiviation dans une eau déionisée à pH 7 et schéma représentatif [ADE,92]	47
Figure 1.11 – Quantités cumulées d’ions Ca^{2+} et OH^- relargués par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau déionisée à pH 7 [ADE,92]	48
Figure 1.12 – Aspect microscopique d’une pâte de ciment Portland lixiviée durant 7 mois par une solution de NaHCO_3 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M maintenue à pH 8,5 [BES,98]	51
Figure 1.13 – Evolution de la porosité de pâtes de ciment (en haut) et des épaisseurs dégradées (en bas) en fonction du temps de dégradation dans du CO_2 supercritique et dans une eau saturée en CO_2 [BAR,06]	55
Figure 1.14 – Augmentation de la porosité de pâtes de ciment de différents rapports E/C, en fonction du temps de dégradation dans une eau désionisée [HAG,05a].....	56
Figure 2.1 – Schéma de principe et photographie des cellules utilisées pour réaliser la prise des pâtes de ciment.....	67
Figure 2.2 – Schéma représentant les interfaces ciment-casing et ciment-roche dans un puits	68
Figure 2.3 – Schéma de mise à maturation des éprouvettes de pâtes de ciment et photographie d’une cellule de maturation	69

Figure 2.4 – Photographie d’une cellule servant à la maturation des pâtes de ciment (ici pour les échantillons « avec échange ») à 80°C et 70 bar	70
Figure 2.5– Photographie du trépied servant à maintenir les cubes de pâtes de ciment lors des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique.....	75
Figure 2.6 – Schéma du dispositif de lixiviation des pâtes de ciment à 80°C et pression atmosphérique	76
Figure 2.7 – Photo du montage expérimental de lixiviation en température et pression	77
Figure 2.8 – Schéma représentant la cellule avec la colonne de paniers dans la cellule de lixiviation	79
Figure 2.9 – Schéma représentant les limites du domaine « cellule », et les conditions aux limites (entrée en trait rouge, sortie en trait vert)	81
Figure 2.10 – Schéma représentant les simulations possibles en fonction de la position des échantillons dans la cellule.....	81
Figure 2.11 – Graphe représentant les flux de calcium en mmol à la sortie de cellule en fonction de la position des trois échantillons dans la cellule. Haut : concentrations instantanées (dont un zoom à droite) – Bas : concentrations cumulées	82
Figure 2.12 – Simulation en 2D à 30 jours de la composition en calcium de la solution agressive lors de la lixiviation de pastilles de portlandite en position C.....	83
Figure 2.13 – Régulateur de pression au sein de la cellule	84
Figure 2.14 – Bain thermostaté	85
Figure 2.15 – Thermocouple	85
Figure 2.16 – Pompe Lewa	86
Figure 2.17 – Débit délivré par la pompe Lewa en fonction de la course imposée	86
Figure 3.1 – Image BSE (image du haut) et images reconstituées à partir de la combinaison des éléments calcium, aluminium, silicium et du fer mesurée par EDS (image du bas)	91
Figure 3.2 – Profil des concentrations en calcium, silicium, aluminium et fer dans la zone sombre située au bord de l’échantillon « sans échange ».....	93
Figure 3.3 – Image MEB en électrons rétro-diffusés de la pâte de ciment maturée 33 jours dans la solution saline à 70 bar et 80°C	94
Figure 3.4 – Cartographie des concentrations en calcium (en haut) et en silicium (en bas) sur l’échantillon mûré 33 jours avec échange	95
Figure 3.5 – Cartographie des concentrations en calcium sur l’échantillon ayant mûré 33 jours avec échange	96
Figure 3.6 – Diagramme de diffraction de la pâte de ciment (E/C = 0,44) « avec échange » et « sans échange » mûrées un mois à 80°C et 70 bar. P = Portlandite ; K = Katoïte ; L = Larnite + Alite ; B = C ₄ AF, C=Calcite. Radiation : Cobalt (1,7889 Å).....	98
Figure 3.7 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « avec échange » et « sans échange » mûrées un mois à 80°C et 70 bar.....	100
Figure 3.8 – Exemple de spectre de ²⁹ Si d’une pâte de ciment mûré un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar.....	103

Figure 3.9 – Spectre du ^{29}Si du cœur et du bord des échantillons « avec échange » après maturation d'un mois à 80°C et 70 bar	105
Figure 3.10 – Exemple de spectre de ^{27}Al d'une pâte de ciment maturée un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar.....	107
Figure 3.11 – Spectres de ^{27}Al du coeur et du bord d'une pâte de ciment maturée un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar.....	108
Figure 3.12 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans l'échantillon « avec échange » (cœur sain et bord altéré) maturé un mois à 80°C et 70 bar .	108
Figure 3.13 – Courbes de distribution poreuse pour les échantillons « avec » et « sans échange » maturés un mois à 80°C et 70 bar	109
Figure 3.14 – Image d'un échantillon ayant maturé « sans échange » à 70 bar et 80°C, et lixivié par la solution saline à 80°C et pression atmosphérique durant 1 mois. L'épaisseur dégradée, estimée par contraste visuel est de 3.5 mm environ	111
Figure 3.15 – Micrographie par MEB du front de dissolution entre le cœur sain (à gauche sur chaque figure) et la zone altérée (à droite sur chaque figure) – Cartographie EDS des concentrations en calcium (image en couleur verte à gauche de la micrographie).....	113
Figure 3.16 – Courbes DTG de la zone saine (bleue) et de la zone dégradée d'une pâte de ciment (E/C = 0,44) maturée « sans échange » et lixiviée un mois à 80°C et pression atmosphérique	114
Figure 3.17 – Photographie de la section polie de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique par la solution saline	115
Figure 3.18 – Micrographie MEB du front de dissolution entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2) – Cartographie des concentrations en carbone, la porosité au front est bien visible (à droite)	116
Figure 3.19 – Cartographie des concentrations en calcium, entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2)	116
Figure 3.20 – Cartographie des concentrations en carbone (à gauche) et en calcium (à droite) dans les zones 2 et 3 (les deux parties dégradées).....	117
Figure 3.21 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « sans échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique	118
Figure 3.22 – Spectres RMN de ^{29}Si des différentes zones de la pâte de ciment sans échange lixiviée 3 mois à 80°C et pression atmosphérique	119
Figure 3.23 – Spectre RMN de ^{27}Al des pâtes de ciment sans échange lixiviées 3 mois à 80°C et pression atmosphérique	120
Figure 3.24 – Couche de calcite formée durant la lixiviation (à gauche) et épaisseur dégradée (à droite) des échantillons « avec échange » après 3 mois.....	122
Figure 3.25 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « avec échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique. Zone dégradée en rose – Zone saine en bordeaux .	123
Figure 3.26 – Spectre de ^{27}Al des pâtes de ciment « avec échange » lixiviées 3 mois à 80°C et pression atmosphérique	124
Figure 3.27 – Courbes de distribution poreuse pour les échantillons « avec » et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C et pression atmosphérique	125

Figure 3.28 – pH des lixiviats en sortie de la cellule de lixiviation lors des essais à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons	126
Figure 3.29 – Photographies des sections polies des échantillons « sans échange » (à gauche en haut : échantillon situé en haut dans la cellule ; en bas : échantillon situé le plus en bas dans la cellule) et « avec échange » (à droite) lixiviés un mois à 80°C et 70 bar par la solution saline.....	131
Figure 3.30 – Image de l'échantillon « sans échange » après 1 mois de lixiviation à 80°C et 70 bar.....	132
Figure 3.31 – Courbe DTG de la zone 1 (au centre) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar	133
Figure 3.32 – Courbes DTG de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar	133
Figure 3.33 – Profil des concentrations en calcium et silicium (en haut) reporté sur l'échantillon, à la limite zone 2 – zone 3 (en bas).....	135
Figure 3.34 – Images BSE de la zone 1 (centre de l'échantillon), de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe de l'échantillon)	137
Figure 3.35 – Image BSE de la zone 3, à l'interface résine/échantillon	138
Figure 3.36 - Spectre de ²⁹ Si de la zone 2 pour une pâte de ciment « sans échange » lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (en bleu foncé) et modèle associé permettant de calculer la répartition du silicium dans les phases (bleu clair).....	139
Figure 3.37 - Spectre de ²⁷ Al et modèle des pâtes de ciment sans échange lixiviées 1 mois à 80°C et 70 bar.....	140
Figure 3.38 – Photographie d'une pâte de ciment avec échange lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (échantillon situé en haut du porte-échantillons)	141
Figure 3.39 – Courbes DTG du centre et du bord de l'échantillon « avec échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar	142
Figure 3.40 – Image BSE de l'interface zone 2/ zone3. La croûte de calcite est visible sur le pourtour de l'échantillon (zone 3).....	143
Figure 3.41 – Diagrammes de diffraction du cœur (représenté en mauve en bas) et du bord (en noir en haut) de l'échantillon « avec échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar	144
Figure 3.42 – Comparatif entre les diagrammes de diffraction pour un échantillon mûré « sans échange » à 80°C–70 bar (en noir) et le même type de pâte de ciment mûré à 80°C–200 bar (en vert)	147
Figure 3.43 – Images BSE d'un échantillon mûré « avec échange » à 80°C–70 bar (à gauche) et d'un échantillon du même type mûré à 80°C–200 bar (à droite).....	148
Figure 3.44 – Observation à l'œil nu des échantillons « sans échange » (à gauche avec l'échantillon du haut, en haut et celui du bas, en bas) et « avec échange » (à droite) après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar (Dimension des cubes : 20 mm).....	150
Figure 3.45 – Courbes TG et DTG des échantillons « sans échange » et « avec échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar (courbes identiques pour les deux types de maturation). Courbe violette : zone 2 = centre des échantillons – Courbe noire : zone 3 = bord altéré des échantillons.....	151

Figure 3.46 – Profils des concentrations du magnésium et analyses des pics riches en magnésium	153
Figure 3.47 – Image BSE des C-S-H externes (« outer » C-S-H) et des C-S-H internes (« inner » C-S-H).....	154
Figure 3.48 – Images BSE de la couche de calcite retrouvée à la surface des échantillons « avec échange » après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar.....	155
Figure 3.49 – Spectres de ^{29}Si (bas) et ^{27}Al (haut) des pâtes de ciment sans échange lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar. Zone 2 en bleu foncé – Zone 3 en bleu clair	156
Figure 3.50 – Diagrammes de diffraction d’une pâte de ciment Portland (E/C = 0,44) et d’un ciment haute performance maturés « sans échange » à 80° et 70 bar	161
Figure 3.51 – Courbes DTG d’une pâte de ciment Portland (E/C = 0,44) et un ciment haute performance maturés « sans échange » à 80° et 70 bar.....	162
Figure 3.52 – Images BSE d’un CHP lixivié un mois à 70 bar et 80°C.	164
Figure 3.53 - Diagrammes de diffraction des ciments haute performance au centre (en haut) et au bord des échantillons (en bas)	166
Figure 3.54 - Spectres du ^{29}Si (en haut) et ^{27}Al (en bas) des pâtes de ciment CHP avec et sans échange lixiviées 10 semaines à 80°C et 70 bar. Spectre bleu foncé : sans échange. Spectre bleu clair : avec échange	168
Figure 4.1 – Géométrie du domaine global en une dimension avec les différentes zones associées montrant un maillage fin à l’interface solide/fluide pour les zones entrée2, croûte et ciment1	179
Figure 4.2 – Simulation de la lixiviation à l’eau pure d’une pâte de ciment durant 17 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide	180
Figure 4.3 – Simulation de la lixiviation à l’eau pure d’une pâte de ciment durant 50 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide	181
Figure 4.4 – Profils de concentration à différentes échéances pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d’un mois de lixiviation à 80°C.....	185
Figure 4.5 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et hydrogrenat présentes dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d’un mois de lixiviation à 80°C	186
Figure 4.6 – Profils de concentration pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d’un mois de lixiviation à 80°C.....	189
Figure 4.7 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et « HG Si low » présentes dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d’un mois de lixiviation à 80°C	190
Figure 4.8 – Géométrie imposée pour simuler la lixiviation à 80°C de pâtes de ciment « sans échange » dans les flacons de 4 litres.....	193
Figure 4.9 – Géométrie imposée pour simuler la lixiviation à 80°C de pâtes de ciment « sans échange » dans la cellule HP-HT	194

Figure 4.10 – Variation du pH dans le flacon (gauche) et la cellule (droite) à 10 jours	196
Figure 4.11 – Variation du pH des lixiviats mesuré lors des essais de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans un flacon de 4 litres	197
Figure 4.12 – Variations des concentrations en calcium dans le flacon (gauche) et la cellule (droite) à 10 jours	198
Figure 4.13 – Variation du pH dans le flacon (gauche) à 10 jours (agrandissement)	199
Figure 4.14 – Variation de la concentration de portlandite dans les pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans le flacon	200
Figure 4.15 – Variation de la concentration de portlandite dans les pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans la cellule PH-PT	201
Tableau 1.1 – Composition chimique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G	27
Tableau 1.2 – Composition minéralogique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G	27
Tableau 1.3 – Cinétiques de lixiviation pour différentes études sur pâtes de ciment et mortier	58
Tableau 1.4 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur les phases et la porosité initiales dans une pâte de ciment	59
Tableau 1.5 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur la solubilité des phases, de la porosité initiale et du coefficient de diffusion dans une pâte de ciment soumise à la lixiviation	61
Tableau 2.1 – Composition chimique du ciment Portland de classe G	64
Tableau 2.2 – Composition minéralogique (en % massique) du ciment Portland, classe G	65
Tableau 2.3 – Composition du coulis « ciment haute performance »	65
Tableau 2.4 – Composition de la saumure prise dans les études de Le Saoût et al.	71
Tableau 2.5 – Quantités respectives des sels utilisés pour reconstituer la saumure	72
Tableau 2.6 – Composition de la saumure après mise à l'équilibre des sels avec 1 litre d'eau, calculée par CHESS	72
Tableau 2.7 – Compositions chimiques (en mg/L et mmolal) d'eaux de formation d'aquifères et de la saumure reconstituée	73
Tableau 2.8 – Rampes de montée en température et en pression durant la phase de prise et de maturation des pâtes de ciment	88
Tableau 3.1 – Analyses à la sonde EDS des C-S-H sur un échantillon mûri « sans échange » durant un mois à 80°C et 70 bar	92
Tableau 3.2 – Quantités de portlandite et de calcite des échantillons « sans échange » et « avec échange » mûris un mois à 80°C et 70 bar	100
Tableau 3.3 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition du silicium dans l'échantillon « sans échange » mûri un mois à 80°C et 70 bar	104

Tableau 3.4 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition du silicium dans l'échantillon « avec échange » mûré un mois à 80°C et 70 bar	105
Tableau 3.5 – Récapitulatif des caractéristiques des échantillons « sans échange » et « avec échange » après un mois de maturation à 80°C et 70 bar	110
Tableau 3.6 – Tableau comparatif de la longueur des chaînes silicatées et du taux d'hydratation dans chaque zone de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique	119
Tableau 3.7 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les phases pour les trois zones de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique	120
Tableau 3.8 – Composition chimique de la couche située sur le pourtour des échantillons « avec échange » lixiviés 1 et 3 mois	121
Tableau 3.9 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les deux zones de l'échantillon « avec échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique	124
Tableau 3.10 – Porosité totale des échantillons « avec échange » lixiviés un mois et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C	125
Tableau 3.11 – Répartitions des tétraèdres de silicium dans le bord 2 de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar.....	139
Tableau 3.12 – Répartitions de l'aluminium dans le bord 2 de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar.....	140
Tableau 3.13 – Analyses ATG du bord et du cœur des échantillons « avec échange » mûrés à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar.....	148
Tableau 3.14 – Analyses chimiques des zones riches en C-S-H dans les zones 2 et 3 des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar.....	152
Tableau 3.15 – Analyses chimiques sur des C-S-H dans la zone saine et dégradée des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar.....	153
Tableau 3.16 – Répartition de l'aluminium dans les zones 2 et 3 des pâtes de ciment « sans échange » lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar	157
Tableau 3.17 – Analyses EDS et rapports C/S des C-S-H dans les CHP dans la zone saine et la zone dégradée (valeurs en bleu dans la zone dégradée).....	163
Tableau 3.18 – Tableau de répartition des tétraèdres du silicium pour une pâte CHP lixivié 10 semaines à 80°C et 70 bar	167
Tableau 3.19 – Tableau de répartition de l'aluminium dans les ciments haute performance lixiviés 10 semaines à 80°C et 70 bar	167
Tableau 3.20 – Récapitulatif des résultats des essais de lixiviation de la pâte de ciment à 80°C et pression atmosphérique et du Ciment Haute Performance à 80°C et 70 bar	171
Remarque : une épaisseur dégradée de 10 mm correspond à la dégradation totale de l'échantillon.....	171
Tableau 4.1 – Dénomination des zones avec leurs caractéristiques physiques.....	179
Tableau 4.2 – Résultats expérimentaux de lixiviation durant 17 et 50 jours sur une pâte de ciment (E/C = 0,4) à l'eau pure et à 85°C [KAM,03a]	180

Tableau 4.3 – Caractéristiques physiques et minéralogiques des différents sous-domaines. Les concentrations sont représentées en mol/kg de fluide remplissant la porosité.....	182
Tableau 4.4 – Récapitulatif des données sur les domaines « flacon » et « cellule ».....	195

Introduction générale

Lors d'un forage, la colonne de production est finalisée par la mise en place du tubage (ou casing¹, voir figure 1), c'est-à-dire que la colonne est cuvelée par une série de tubes en aciers. Les diverses colonnes sont alors maintenues en place grâce à un matériau de cimentation qui est coulé dans l'espace annulaire compris entre la formation géologique et le casing (figure 2). Le coulis de ciment est d'abord pompé à l'intérieur du cuvelage vers le fond du puits, puis remonte dans l'espace annulaire entre le cuvelage et le trou ouvert pour sceller cet espace annulaire. Cette procédure de cimentation est répétée à chaque fois qu'un nouveau diamètre de cuvelage est installé dans le puits.

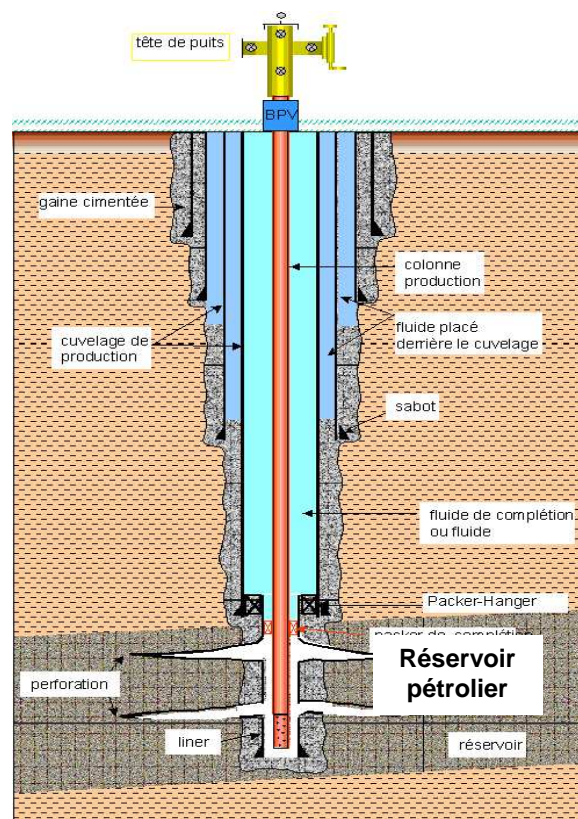


Figure 1 – Schéma d'un puits

¹ Différents termes sont utilisés pour désigner les tubes en acier. Parmi les termes les plus utilisés, on trouve "cuvelage" ou "casing".

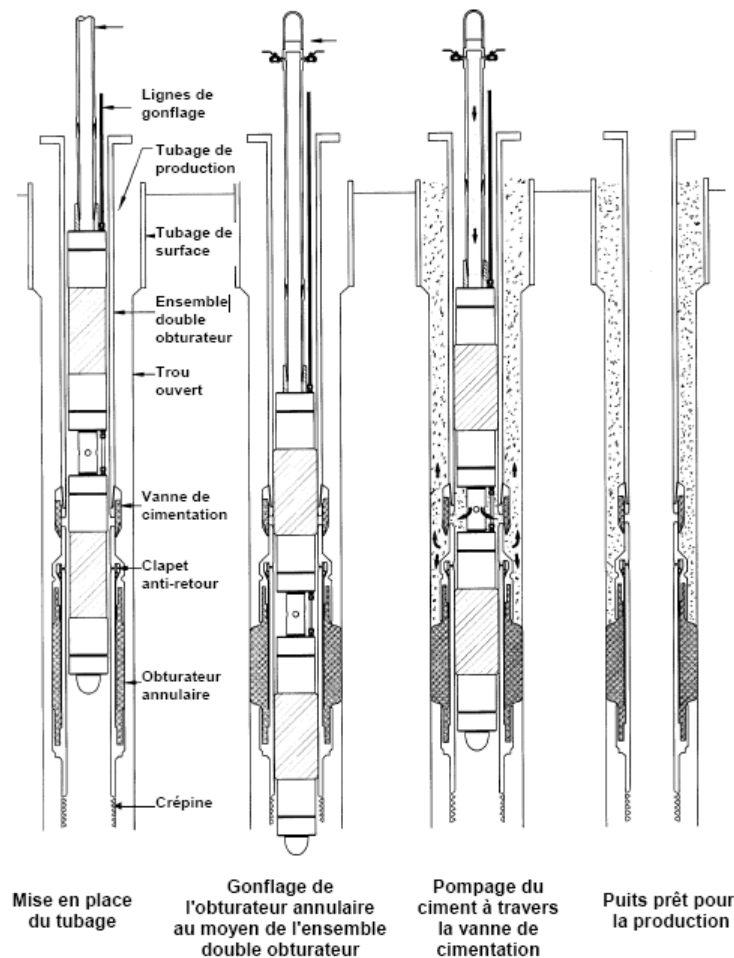


Figure 2 – Les principales étapes de la cimentation d'un puits

Les rôles du matériau de cimentation utilisé pour la construction d'un puits sont multiples. En particulier, ce matériau doit :

- Empêcher l'éboulement du trou et protéger le casing de l'écrasement par les terrains,
- Ancrer les différents cuvelages sur lesquels sont fixés les équipements de sécurité en tête de puits,
- Réduire la corrosion des cuvelages par les fluides de formations géologiques.

Mais le rôle principal de la gaine de ciment (placée soit entre la roche et le casing soit entre deux casings) est d'isoler entre elles les formations géologiques traversées par un puits pétrolier et ce, de manière permanente et pérenne.

Les roches traversées par le puits contiennent des fluides géologiques (pouvant contenir par exemple des carbonates ou des sulfates), dans des conditions de pression et température le

plus souvent élevées en fond de puits [DUS,00]. Les compositions des eaux de formations diffèrent de la solution interstitielle de la matrice cimentaire. Sous l'effet de gradients de potentiels chimiques, il apparaît alors une diffusion des espèces ioniques entre les roches environnantes et la matrice cimentaire. Ce transport par diffusion induit une modification de la composition de la solution interstitielle du ciment qui s'accompagne de réactions chimiques (précipitation, dissolution). Ces réactions chimiques sont alors susceptibles d'altérer les propriétés des matériaux de cimentation (réduction de la tenue mécanique, augmentation de la perméabilité). Des fuites d'effluents (eaux de formations profondes, hydrocarbures,...) peuvent ainsi se produire à travers la matrice cimentaire altérée ou au niveau des interfaces roche-ciment-casing. Ces fuites le long des puits représentent un risque de pollution pour des aquifères potables ou l'écosystème en surface. De nombreuses investigations sur l'intégrité de la gaine de ciment ont été entreprises afin de résoudre ces problèmes de fuites durant la période de production des hydrocarbures. Cependant, les nouveaux enjeux environnementaux pour l'industrie pétrolière (la limitation des rejets de polluants hydrocarbonés et surtout le stockage géologique du dioxyde de carbone, CO_2 , et du sulfure d'hydrogène, H_2S) nécessitent une meilleure compréhension de la durabilité à long terme des matériaux utilisés pour la cimentation des puits pétroliers. Ainsi, l'industrie pétrolière a toujours tenté de résoudre les problèmes de formulation et de maîtriser les données physico-chimiques et mécaniques des matériaux utilisés dans les puits (viscosité, temps de prise etc.) afin d'assurer leur étanchéité durant la période de production (en moyenne 20 à 30 ans). Cependant, l'industrie pétrolière ne peut plus considérer cette durée de vie moyenne pour un puits, en raison de la pérennité requise lors d'une injection de gaz acides, qui doivent pouvoir être stockés, voire séquestrés pour de très longues périodes (plus de 1000 ans).

Le comportement du ciment Portland (cinétique d'hydratation, résistance à la compression) en température et pression est bien différent de celui observé dans des conditions usuelles. Ces dernières années, la démarche scientifique de l'IFP avait pour but d'étudier les assemblages minéralogiques rencontrés dans une pâte de ciment dans des conditions élevées de température et de pression [BRE,97] [MAS,93][MED,01]. Ces travaux ont pu apporter une contribution significative à la compréhension des processus d'hydratation du C_3S à hautes températures et hautes pressions. Dans la logique du stockage de gaz acide, l'IFP a orienté ses recherches au niveau de la compréhension du comportement de pâtes de ciment en contact avec des fluides agressifs ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$) en conditions statiques (*i.e.* sans renouvellement continu du fluide agressif). D'autre part, les eaux de formations géologiques présentent un caractère

agressif pour la matrice cimentaire et peuvent affecter l'intégrité de la gaine cimentée. Enfin, à cause de l'hydrodynamisme des aquifères traversés par le puits, il se produira un phénomène de lixiviation du matériau de cimentation par les fluides géologiques. Les essais de dégradation en conditions statiques ne suffisent donc pas pour prédire l'évolution de matrice cimentaire sur des échelles de temps pluriséculaires en conditions de stockage géologique.

Ces quinze dernières années, beaucoup d'études ont porté sur la compréhension des mécanismes de lixiviation des matériaux cimentaires (pâtes de ciment, bétons), en vue du stockage des déchets radioactifs [ADE,92] [ADEN,92] [BES,98] [FAU,97] [PER,05] [PLA,02]. A ce titre, l'étude du comportement à long terme des matériaux cimentaires lors de la lixiviation par des eaux de ruissellement fut indispensable. La lixiviation des matériaux cimentaires à base de ciment Portland est donc bien documentée dans des conditions usuelles de pression et de température. Les travaux portant sur les mécanismes d'endommagement des matériaux cimentaires lors de la lixiviation en pression et en température sont, quant à eux, plus rares [KAM,03a] [SAO,06a] sachant que les essais en pression ont uniquement été effectués en conditions statiques.

Cette thèse qui vise à mieux comprendre le comportement de matériaux cimentaires soumis à la lixiviation en conditions de fond de puits, comporte trois objectifs majeurs :

- La mise en place d'un essai de lixiviation dynamique de pâtes de ciment en conditions géologiques de température et de pression,
- L'identification et la compréhension des mécanismes de dégradation en mettant notamment en évidence l'influence de l'environnement proche du ciment dans le puits,
- La simulation numérique de la dégradation des pâtes de ciment dans les conditions d'expériences. En effet, l'identification des mécanismes d'attaque des matrices cimentaires n'est pas suffisante. Dans la grande majorité des cas, la question sous-jacente concernant la dégradation des matériaux cimentaires est la durée de vie de l'ouvrage considéré. Nous avons donc utilisé un code de transport réactif, HYTEC, afin de modéliser les lixiviations en température à l'aide d'une base de données thermodynamiques adaptée à la température d'expérience.

Pour répondre à ces objectifs, il a fallu, premièrement, prendre en compte l'influence de l'environnement proche de l'annulaire cimenté en étudiant la pâte de ciment suivant deux

modes de maturation afin de simuler la prise du ciment selon deux conditions limites. Ces deux conditions reproduisent les interfaces ciment/casing et ciment/roches. Dans un deuxième temps, afin de mieux comprendre le comportement d'une pâte de ciment en température et pression, un montage expérimental spécifique a été mis au point permettant de simuler la dégradation de ce matériau en température et pression, avec une circulation permanente d'un fluide représentatif d'un fluide géologique. Les modes opératoires de maturation et de lixiviation des matériaux cimentaires sont décrits dans le chapitre 2, qui fait suite à une analyse bibliographique (chapitre 1). Le deuxième chapitre a également pour but de décrire les deux formulations de matériaux cimentaires étudiées lors des essais. La première formulation est une pâte de ciment simple (de rapport massique Eau/Ciment, noté E/C, égal à 0,44), la seconde est un matériau de cimentation dit de haute performance (CHP) contenant des ajouts minéraux de différentes classes granulométriques. Ces ajouts permettent d'optimiser l'empilement granulaire et de réduire la porosité du matériau, tout en favorisant la formation de certains minéraux. Ces deux formulations sont extrêmes vis-à-vis de leur performance lors d'une agression chimique. Elles permettent donc d'encadrer les dégradations susceptibles de se produire pour des formulations intermédiaires.

Les tests de lixiviation dynamique ont été effectués à 80°C-1 bar, 80°C-70 bar et 80°C-200 bar. Ces différentes conditions expérimentales ont pour objectif de mettre en évidence l'effet de la pression sur le comportement d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation puisque la température reste constante à 80°C. La pression de 70 bar correspond à la profondeur minimale où le CO₂ peut être injecté et stocké à l'état supercritique (profondeur comprise entre 700 et 800 m, en fonction du gradient naturel de pression du site d'injection). La pression de 200 bar correspond à une profondeur souvent atteinte en fond de puits d'extraction d'hydrocarbures.

Les analyses minéralogiques et physiques ont été effectuées premièrement sur les échantillons après maturation qui servent de référence, puis sur ces mêmes échantillons une fois lixiviés. Différentes techniques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à une microsonde électronique (MEB-EDS), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide pour le ²⁹Si et l'²⁷Al, la porosimétrie au mercure, ont été utilisées pour décrire la microstructure. Les résultats sont détaillés dans le troisième chapitre.

Enfin le chapitre 4 détaille l'état de l'art des outils numériques servant à modéliser la lixiviation des matériaux cimentaires, ainsi que les résultats des simulations de la lixiviation des pâtes de ciments à 80°C et 1 bar en utilisant le logiciel HYTEC.

Nous terminons ce mémoire en synthétisant les résultats majeurs obtenus et en présentant des perspectives d'études.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la microstructure des pâtes de ciment et leur dégradation par lixiviation

1.1 Introduction

Cette première partie présente d'une part, l'état de l'art portant sur la description de la microstructure d'une pâte de ciment (phases minérales présentes, porosité etc.) qui conditionne son évolution ultérieure. L'effet de la température et de la pression est discuté. D'autre part, une analyse des études portant sur la dégradation des pâtes de ciment par lixiviation, généralement à température et pression ordinaires, permettra de décrire les mécanismes physico-chimiques impliqués. A partir de ces données, nous tenterons de prédire l'effet de la température et de la pression qui prend toute son importance lorsque l'on sait que la pâte de ciment est souvent le matériau effectivement utilisé pour chemiser les puits pétroliers.

1.2 Microstructure de la pâte de ciment

La microstructure de la pâte de ciment est la conséquence de la structuration du mélange entre l'eau et le ciment suite à l'hydratation de ce dernier. Cette microstructure dépendra donc principalement de la proportion relative des constituants à travers le rapport E/C (eau/ciment), du degré d'avancement de l'hydratation et de la nature du ciment.

1.2.1 Le ciment Portland

Le ciment Portland est réalisé par cobroyage de clinker et de sulfate de calcium auxquels sont parfois ajoutés des constituants secondaires. Pour désigner les phases cimentaires contenues dans le clinker, on utilise en général une notation abrégée : C pour CaO (chaux), S

pour SiO_2 (silice), A pour Al_2O_3 (alumine) et F pour Fe_2O_3 (hématite). Les phases couramment rencontrées, ainsi que les proportions moyennes respectives dans le clinker sont :

- L'alite C_3S - $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)$ - silicate tricalcique - 60 à 70 %
- La belite C_2S - $(\text{CaO})_2(\text{SiO}_2)$ - silicate dicalcique - 20 à 25 %
- L'aluminate C_3A - $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - aluminate tricalcique - 6 à 10 %
- La brownmillerite C_4AF - $(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, on voit parfois la demi formule $(\text{CaO})_2\text{FeAlO}_3$ - aluminoferrite tétracalcique - 4 à 10 %

L'ajout de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) au clinker permet d'éviter une prise rapide du ciment à cause de la grande réactivité des aluminates et aluminoferrites de calcium. La formation très rapide d'une couche d'ettringite ($\text{C}_3\text{A}, 3\text{CaSO}_4, 32\text{H}_2\text{O}$) à la surface des grains de C_3A et de C_4AF permet de ralentir momentanément l'hydratation de ces deux anhydres et garantit la maniabilité du coulis de ciment.

Le principal critère de classification des ciments Portland est la résistance mécanique à la compression qui dépend de la proportion des différentes phases du clinker, des ajouts et de la surface spécifique du ciment. La quantité des principales phases du clinker peut être estimée à l'aide de l'équation de Bogue, basée sur l'analyse chimique du clinker. Cette méthode, tend à être remplacée par la méthode de Rietveld qui permet d'estimer de façon quantitative les proportions massiques des différentes phases à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X.

1.2.2 Les ciments utilisés pour cimenter les puits pétroliers

Concernant les ciments pétroliers, les compositions optimales vis-à-vis de la quantité des différentes phases ont été établies par des groupes d'utilisateurs afin d'adapter les caractéristiques aux exigences requises. Les plus connus de ces groupes sont l'American Society for Testing and Materials (ASTM) et l'American Petroleum Institute (API).

Les classes de ciments pétroliers existants sont classifiées par l'API. Il existe 8 classes désignées par les lettres A à H [HEW,04 ; MAS,93]. Cette classification est basée sur la profondeur, la température et la pression d'utilisation des ciments. Au sein des classes, une

seconde lettre informe sur la résistance du ciment aux sulfates : O (ordinaire), MSR (résistance modérée aux sulfates), HSR (résistance élevée aux sulfates).

Les classes G et H sont les plus couramment utilisées dans l'industrie pétrolière. Elles sont utilisées dans la cimentation de puits entre la surface et 2300m de profondeur, ou à des profondeurs et températures plus élevées lorsqu'elles sont associées à des retardateurs. Seule la surface spécifique différencie réellement les classes G et H, leur composition chimique est quasiment équivalente : le ciment de classe H a des grains plus gros que le ciment de classe G. Nous nous intéressons dans cette étude au ciment de classe G, défini par la spécification A.P.I [API,95] et qui est utilisé depuis la surface jusqu'à environ 2440 m de profondeur lorsque les conditions nécessitent une résistance initiale élevée aux sulfates.

Les tableaux 1.1 et 1.2 illustrent un exemple de compositions chimique et minéralogique d'un ciment Portland de classe G [ZHO,96]. Le tableau 1.2 représente le pourcentage massique des phases majoritaires du clinker. D'une façon générale les ciments pétroliers sont fabriqués avec des clinkers riches en aluminoferrite de calcium et en silicate dicalcique [HAL,98]. Cette différence leur confère une résistance initiale modérée ou élevée aux sulfates, qui sont fréquemment présents dans les eaux de formations géologiques.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	autre
22,5	3,44	65,04	4,70	1,28	2,55	0,20	0,52	0,44	0,56

Tableau 1.1 – Composition chimique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G

C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
56,5	18,06	14,29	1,17

Tableau 1.2 – Composition minéralogique (en % massique) d'un ciment Portland de Classe G

Les coulis utilisés pour cimenter les puits pétroliers

Les ciments pétroliers sont produits pour couvrir une grande gamme de températures et de pressions tout en ayant une bonne rhéologie ainsi que des résistances mécanique et chimique adaptées. Ainsi, ce ne sont généralement pas des pâtes pures qui sont utilisées mais des coulis contenant des constituants additionnels comme la fumée de silice, les accélérateurs, les retardateurs, les agents alourdissants, les dispersants, les agents de contrôle de perte de fluide etc. Ainsi, de nouvelles formulations de coulis de ciments plus performants ont été développées notamment en utilisant de la fumée de silice et du quartz broyé qui seront employés dans une des deux formulations étudiées [NOI,98] [NOI,99]. Citons l'intérêt de quelques uns de ces constituants :

- **Les accélérateurs et les retardateurs** sont des produits chimiques qui modifient les vitesses de dissolution des différentes phases du ciment mais aussi de précipitation des hydrates. Un même adjuvant peut jouer le rôle d'accélérateur ou de retardateur selon la dose de produit et la nature du ciment. Le chlorure de calcium CaCl_2 est par exemple un très bon accélérateur de prise. Les retardateurs, quant à eux, sont généralement des dérivés de la pulpe de bois (les lignosulfates de calcium, d'ammonium ou de sodium), ou de substances dérivées de sucres comme la cellulose, l'amidon, le glucose.

- **Les réducteurs de filtrat** (ou agents de contrôle de perte de fluide) contrôlent la perte de la phase aqueuse du ciment à travers les roches. En effet, à haute pression, un processus de filtration se produit de sorte que la phase aqueuse s'échappe vers la formation et les particules solides du ciment s'agglomèrent dans l'annulaire du puits. Ces agents de contrôle agissent en réduisant la vitesse de filtration d'eau dans les roches ; ce sont les bentonites, les asphaltènes, ou encore des dérivés de la cellulose.

- Associés au clinker, les autres constituants modifient les propriétés de la pâte de ciment grâce à leurs caractéristiques chimiques ou physiques. On appelle "constituant principal", un constituant dans le ciment dont la proportion excède 5 % en masse : ce sont par exemple les laitiers de haut fourneau, les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, les schistes calcinés, les calcaires, les fumées de silice ou encore les grains de silice. Dans l'industrie pétrolière, on évite l'utilisation de poudres dont le diamètre dépasse le demi-millimètre à cause de la faible épaisseur de l'annulaire cimenté qui, en fond de puits, atteint en moyenne

deux centimètres. La fumée de silice y est souvent employée comme ajout. Les pâtes de ciment issues de ce mélange contiennent moins de portlandite, cela est lié au caractère pouzzolanique de la fumée de silice qui réagit avec la portlandite pour donner des silicates de calcium hydratés (C-S-H) additionnels de rapports Ca/Si (C/S) plus bas que ceux issus de l'hydratation des silicates de calcium [WU,84]. De nombreuses publications ont confirmé ces résultats aussi bien pour des cendres volantes, des fumées de silice, que des fines obtenues par broyage de granulats alcali-réactifs. Cet abaissement du rapport Ca/Si dans ces C-S-H, que l'on peut qualifier de pouzzolaniques, entraîne un accroissement important de la quantité d'alcalins que ces hydrates peuvent fixer dans leur réseau [HON,02] [GLE,03]. Hong et Glasser [HON,99] ont confirmé ces résultats en opérant sur des C-S-H de synthèse, placés dans des solutions alcalines de concentrations comprises entre 0,1 et 300 mM, sur des durées de 1 jour à 1 an. Ils ont défini un coefficient de partage $RD = (\text{alcalins fixés dans le C-S-H})/(\text{alcalins restant en solution})$, et montré que RD est multiplié par 4 lorsque Ca/Si passe de 1,8 à 1,2 et par 10 lorsque Ca/Si atteint la valeur de 0,85.

La cinétique de la réaction pouzzolanique avec la fumée de silice est initialement assez lente à température et pression ordinaires puis elle devient notable à partir de 7 jours. Plassais [PLA,03] a montré que la combinaison de l'ajout de fumée de silice avec une cure en température (80°C) donne la même microstructure que pour un ajout de silice et une cure à 20°C : en effet les temps de relaxation sont similaires pour les deux types de cure (Figure 1.1). La différence est que cette microstructure apparaît plus vite à 80°C suite à une accélération de la cinétique des réactions chimiques avec la température. Il en déduit également que l'amélioration de la compacité induite par la présence de fumée de silice évite la formation de macroporosité lors de la cure en température. Ce résultat serait opposé en cas d'absence de fumée de silice.

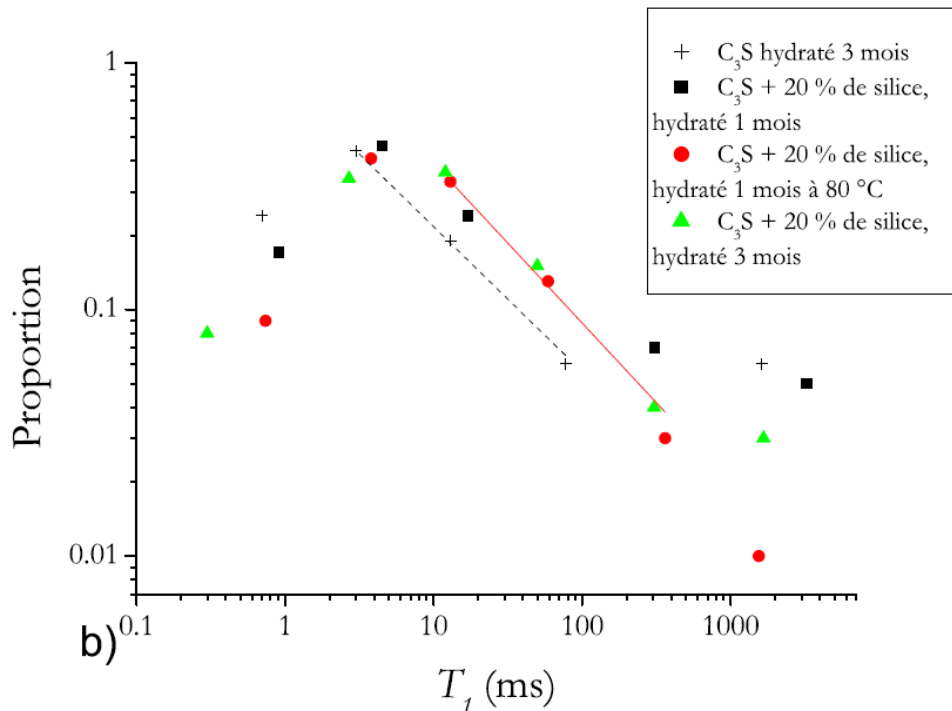


Figure 1.1 – Distribution des temps de relaxation d’une pâte de C₃S hydraté, gâché avec 20 % de fumée de silice, curé à 80°C pour un temps de cure de 1 mois. Pour comparaison, les distributions de pâtes de C₃S pures curées à 20°C à E/C de 0,4 ont été superposées (in [PLA,03])

Lorsque l’on pousse la démarche visant à incorporer de la fumée de silice afin de garantir une bonne tenue du matériau face à des agressions chimiques, il est possible de mettre au point des formulations conduisant à des microstructures ne contenant plus de portlandite. L’IFP a ainsi développé un micro-mortier ne contenant pas de portlandite, ce matériau appelé Ciment de Haute Performance (CHP) [NOI,01] sera utilisé dans nos expériences.

1.2.3 L’hydratation du ciment à température ambiante

1.2.3.1 Les hydrates formés à 25°C et pression atmosphérique

Le ciment Portland est un liant hydraulique ; il se solidifie en réagissant avec l’eau et ceci même avec un excès d’eau. Le ciment durci est donc constitué d’une phase solide (les hydrates et éventuellement les grains anhydres n’ayant pas complètement réagis avec l’eau), ainsi que d’une phase liquide ou gazeuse remplissant les pores. L’hydratation du ciment est souvent incomplète ; par exemple Paul et al [PAU,00] ont constaté qu’il persistait un faible

pourcentage de phases anhydres, notamment C_4AF et C_2S dans des pâtes de ciment ayant mûri près de huit ans et demi à $20^\circ C$.

Les phases provenant de l'hydratation du ciment Portland sont bien connues dans les conditions classiques de pression et de température. Les mécanismes de formation sont les mêmes pour le ciment de classe G. Lors de l'hydratation, les phases du ciment se dissolvent pour produire, par précipitation des ions libérés, les hydrates qui sont en équilibre stable ou métastable avec la phase aqueuse contenue dans la porosité. Comme toute réaction chimique, l'hydratation a lieu car elle permet d'atteindre des états d'équilibres correspondant à des niveaux de l'énergie libre du système plus faibles. La phase solide du ciment contient les principaux hydrates suivants :

- Les silicates de calcium hydratés (C-S-H en notation cimentière)
- La portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH)
- Les sulfoaluminates de calcium : l'ettringite ou AFt ($C_3A.3\bar{C}\bar{S}.H_{32}$) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFm ($3C_3A.\bar{C}\bar{S}.H_{12}$).

➤ Hydratation des silicates de calcium (C_2S et C_3S)

Très sommairement, l'hydratation du C_3S et du C_2S donne des C-S-H et de la portlandite selon les équations 1.1 et 1.2. La réaction d'hydratation de C_3S et de C_2S a une importance particulière puisque les produits résultant de cette réaction sont en grande partie à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques du ciment.



La portlandite est un minéral qui cristallise sous forme de cristaux hexagonaux qui occupent 20 à 25 % du volume des solides formés lors de l'hydratation. Elle est plus soluble que les C-S-H et comme son pH d'équilibre est supérieur à 12, elle est ainsi sensible aux agressions chimiques extérieures.

Les C-S-H représentent 50 à 60 % du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ce sont des composés ayant une stœchiométrie variable, mal cristallisés et contenant une porosité intrinsèque souvent remplie d'eau et d'ions. Ces composés sont souvent appelés « gels de C-S-H » et influencent la plupart des propriétés de la pâte de ciment comme le retrait et les résistances mécaniques. Ils sont caractérisés par leur rapport calcium/silicium (C/S) compris entre 0,5 et 2, et leur structure dépend essentiellement de leurs conditions de précipitation (les réactifs de départ, le pH de la solution, la composition de la phase aqueuse, la température et la pression).

Les résultats tirés des études sur les équilibres des C-S-H montrent que leur stœchiométrie est fonction de la concentration en calcium dans la solution d'hydratation. La composition de la solution interstitielle fixe donc la stœchiométrie de l'hydrate obtenu (Figure 1.2). Il convient de remarquer que les concentrations en hydroxyde de calcium, qui induisent les différents changements de rapports C/S, sont modifiées quand d'autres constituants comme les ions alcalins, sont ajoutés au système.

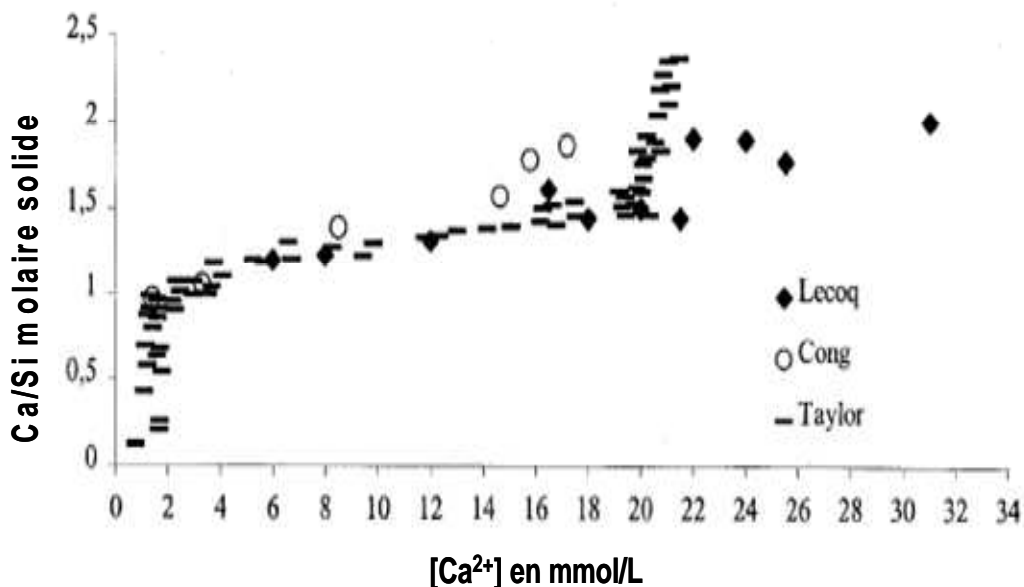


Figure 1.2 – Résultats expérimentaux concernant la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'hydratation à T et P ambiantes [COU,00]

Pour Taylor [TAY,97], les C-S-H formés à température ambiante sont des solides métastables dérivés de la tobermorite et de la jennite pour lesquels les chaînes de silicates

seraient plus courtes. Ainsi, il distingue deux types de C-S-H : l'un riche en silice (C/S faible) dont la structure et la stœchiométrie s'apparentent à celle du minéral tobermorite (ou C-S-H I), et l'autre riche en chaux (C/S élevé) qui se rapproche de la jennite (ou C-S-H II).

Cong et Kirkpatrick [CON,96] argumentent sur le fait que le type jennite (C-S-H II) a une occurrence très faible : ces auteurs ont donc pris pour modèle de structure de C-S-H (C/S < 1,5) le cristal de tobermorite.

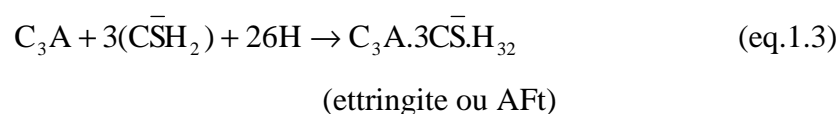
Les études réalisées par Nonat et son équipe [DAM,95] [NON,96], ayant eu pour objet la synthèse de C-S-H dans des solutions de Ca(OH)₂ maintenues à concentration constante, ont permis de mettre en évidence trois sortes de C-S-H à température ambiante. Ces trois phases correspondent aux C-S-H α, β et γ, dont les rapports stœchiométriques C/S sont compris entre 0,66 et 1 pour le premier, entre 1 et 1,5 pour le second et entre 1,5 et 2 pour le troisième. La structure proposée pour ces trois types de C-S-H dérive de celle de la tobermorite.

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) s'est avérée être un très bon outil pour l'étude des silicates de calcium hydratés, la diffraction des rayons X ne fournissant que des spectres diffus pour les C-S-H. Cette technique permet en effet de discriminer les tétraèdres silicatés Q¹ et Q² (voire Q³) contenus dans les C-S-H : il est ainsi possible de remonter à des longueurs de chaîne moyennes.

Klur [KLU,96] a pu mettre en évidence grâce à cette technique l'existence de rapports C/S différents pour les C-S-H à température ambiante, et a établi une relation entre la décroissance de la longueur des chaînes silicatées et l'augmentation du rapport C/S des C-S-H. Ceci complète les études de Damidot et al. [DAM,95a] qui ont corrélié l'évolution du C/S avec la longueur moyenne des chaînes au niveau des points invariants du système CaO-SiO₂-H₂O à 25°C (figure 1.3).

➤ Hydratation des aluminates de calcium

L'hydratation du C₃A (alumine tricalcique) conduit à la formation initiale d'ettringite (AFt) résultant de la réaction avec les ions calcium et sulfate libérés par les sulfates de calcium (gypse, héli-hydrate, anhydrite) selon l'équation 1.3.



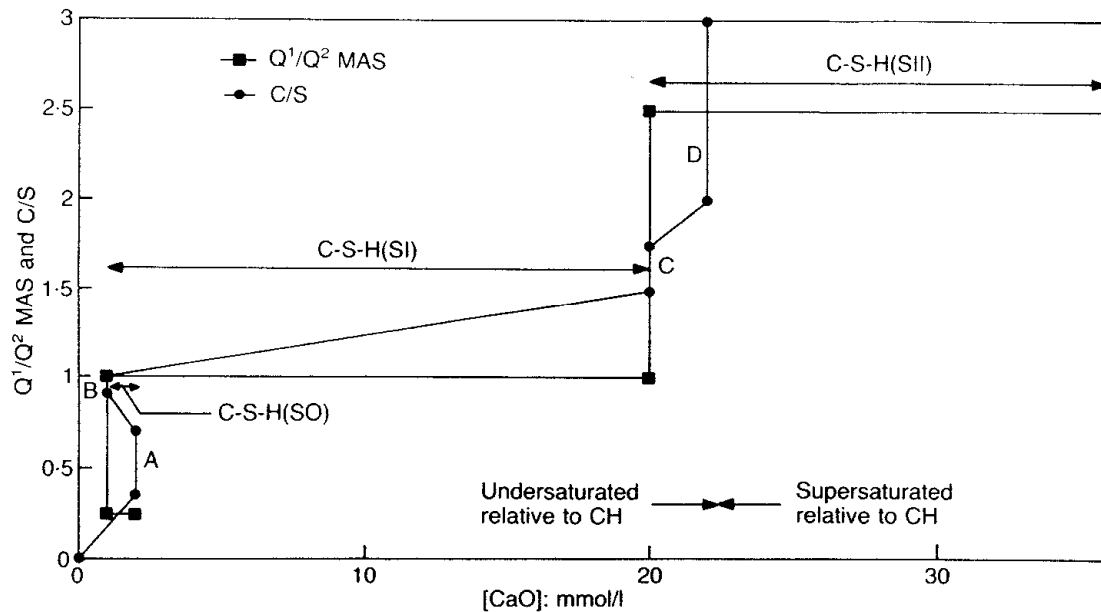
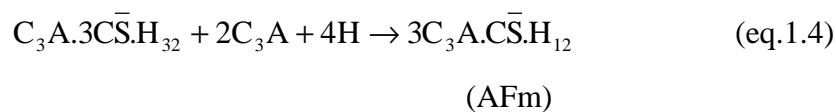


Figure 1.3 – Evolution du rapport Q^1/Q^2 en fonction de la concentration de chaux en solution [DAM,95a]

L'ettringite est un produit hydraté stable seulement dans le cas où la phase aqueuse contient assez d'ions en solution vis-à-vis de sa solubilité, notamment vis-à-vis de la quantité d'ions sulfates. Sa cinétique de formation est aussi dépendante de la source de sulfate de calcium, de la présence des ions OH^- ainsi que de la réactivité des aluminates de calcium [EVJ,05]. Lorsque les sulfates de calcium sont consommés et que le C_3A n'est pas complètement hydraté, les ions sulfates disparaissent de la phase aqueuse et en conséquence l'ettringite devient instable et se dissout, souvent partiellement, pour former avec le C_3A restant, du monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm), selon l'équation 1.4 [TAY,97].



Ces sulfoaluminates de calcium hydratés représentent 15 à 20 % du volume solide de la pâte de ciment.

La séquence d'hydratation du C_4AF est similaire à celle du C_3A lorsque le gypse est présent et peut être décrite par l'équation 1.5 qui met néanmoins en évidence la présence d'un hydroxyde ferreux [MEL,04].



Lorsque le gypse est épuisé, il se forme aussi du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Une partie de l' Al_2O_3 peut être substituée par le Fe_2O_3 dans l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté d'où la dénomination générale d'AFt et AFm.

1.2.3.2 Cinétique d'hydratation et microstructure d'une pâte de ciment

Même si les composés anhydres sont très solubles, l'hydratation d'un ciment n'est pas instantanée car une multitude de phénomènes physiques et chimiques se mettent en place lors de l'hydratation. Aux premiers instants, les anhydres sont au contact de l'eau, leur dissolution contrôle la cinétique d'hydratation. Dès que des hydrates de silicates de calcium se forment à partir d'une solution aqueuse sursaturée par rapport à ces derniers, la cinétique est généralement gouvernée par la nucléation-croissance, puis après quelques heures, par la diffusion des ions au sein des couches de C-S-H formés autour des grains de silicates de calcium.

L'hydratation du ciment peut donc être décomposée en plusieurs étapes comme ceci peut être démontré en suivant le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment (figure 1.4). Ce flux enregistré correspond au flux de chaleur dégagée par toutes les réactions se produisant à un instant t :

- Première étape : dissolution initiale puis précipitation des premiers hydrates (notée 2 dans la figure 1.4)

Dès leur mise en solution, les anhydres réagissent avec l'eau et se dissolvent rapidement. Ceci conduit à la précipitation d'un peu de C-S-H et de quantité plus notable d'ettringite. L'ettringite formée à la surface de C_3A et C_4AF ralentit fortement la vitesse d'hydratation de ces phases.

- Deuxième étape : période d'induction (notée 3 dans la figure 1.4)

La cinétique est ensuite principalement dépendante de la nucléation-croissance de C-S-H qui est lente au début avant d'accélérer lorsqu'un nombre suffisant de germes de C-S-H est formé.

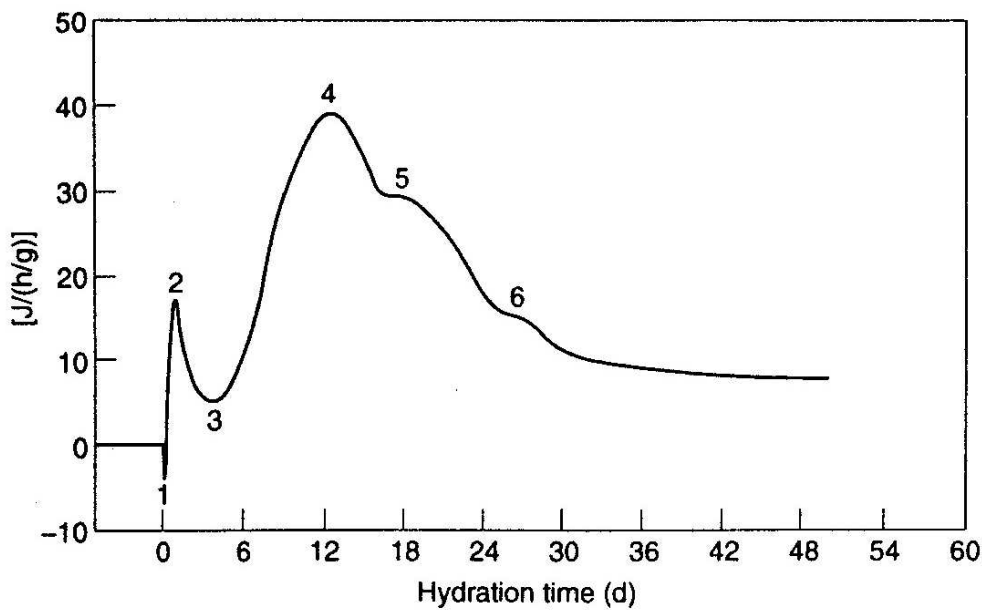


Figure 1.4 – Courbe de flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'un ciment Portland [LEA,98]

- Troisième étape : période d'accélération (notée 4-5 dans la figure 1.4)

L'accélération de la cinétique d'hydratation des silicates de calcium conduit à la formation de CH qui vient s'ajouter à la précipitation de C-S-H. La formation de C-S-H sur les surfaces des grains de ciment conduit progressivement au contrôle de la cinétique de l'hydratation par la diffusion de l'eau et des ions à travers des couches de C-S-H de plus en plus épaisses. L'hydratation des aluminates de calcium s'accélère, quant à elle, lorsque les sulfates de calcium sont totalement consommés : ceci conduit à un flux de chaleur additionnel qui se traduit par un pic additionnel ou un épaulement (noté 5 dans la figure 1.4) dans le pic principal de flux de chaleur.

- Quatrième étape : période finale (notée 6)

L'hydratation se poursuit ensuite sur plusieurs mois lorsque les conditions sont favorables comme par exemple lorsque les pâtes de ciment sont conservées sous eau.

➤ La structure poreuse

L'hydratation d'une pâte de ciment a pour conséquence de créer une microstructure poreuse contenant de l'eau ou de la vapeur d'eau en fonction des conditions extérieures. En effet, un bilan volumique de l'hydratation complète indique que le volume des hydrates reste inférieur à celui des volumes cumulés du ciment et de l'eau. De plus, comme la quantité d'eau qui est utilisée pour gâcher le ciment, autrement dit le rapport E/C, est généralement supérieure à la quantité d'eau stœchiométrique (E/C voisin de 0,35) nécessaire à l'hydratation totale du ciment, la porosité est encore plus grande. Ainsi, la quantité et la distribution de la porosité peuvent varier suivant les paramètres de formulation.

Le réseau poreux d'une pâte de ciment est très complexe, du fait d'une distribution de tailles de pores très étalée. La distribution poreuse est néanmoins un paramètre important pour l'identification des résistances chimique et mécanique du matériau. Elle peut être mesurée expérimentalement par porosimétrie au mercure. Un diagramme de distribution de la taille des pores de pâtes de ciment ayant différents rapports E/C (figure 1.5) [VER,68], montre la présence de deux pics de distribution de la porosité, mettant en valeur deux classes de porosité dans une pâte de ciment hydratée.

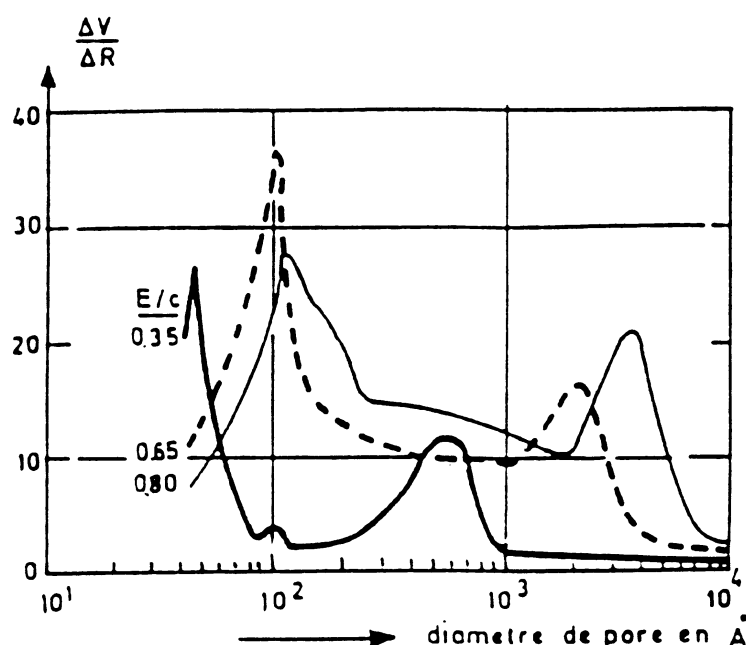


Figure 1.5 – Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à rapport E/C de 0,35, 0,65 et 0,80 [VER,68]

Une première porosité, dite porosité capillaire, a une taille de pores comprise entre 0,1 et 10 μm . Ces pores correspondent à l'espace entre les grains de ciment qui n'a pas été rempli par les hydrates. Cette porosité est donc un « reliquat » de la porosité initialement introduite par le rapport E/C et l'empilement granulaire. C'est au sein de cette porosité que l'échange d'espèces par diffusion avec l'environnement extérieur se fait principalement, et donc, que la plupart des phénomènes de dissolution ou précipitation de phases solides se produiront lors d'une attaque chimique. Cette porosité peut être partiellement ou totalement connectée. Des essais de diffusivité confirment l'ordre de grandeur de cette porosité limite. La porosité capillaire augmente donc avec le rapport E/C : pour une pâte de ciment de rapport E/C = 0,65, elle est d'environ 30 %.

Le second pic de la distribution poreuse, correspond à des pores fins (mésoporosité) compris entre 5 et 100 nm. Ces derniers correspondent d'une part à des défauts d'assemblages au niveau des C-S-H et d'autre part à la porosité intrinsèque des C-S-H correspondant aux espaces interfeuillet. Pour un même avancement de la réaction d'hydratation, la quantité totale de la micro-porosité est constante alors que la mésoporosité diminue avec le rapport E/C. Des échanges existent entre les deux types de porosité et ces derniers complexifient les transports de matière.

Les réactions pouzzolaniques entraînant la formation d'une quantité additionnelle de C-S-H au détriment de la portlandite, elles ont aussi un fort impact sur la distribution poreuse. D'une façon schématique, la proportion relative de macro-porosité diminue au profit des mésoporosités. Ce type de répartition va également se retrouver dans les Ciments Haute Performance utilisés pour nos expériences (cette formulation contient en effet de la fumée de silice et du quartz broyé) par rapport à une pâte de ciment (figure 1.6).

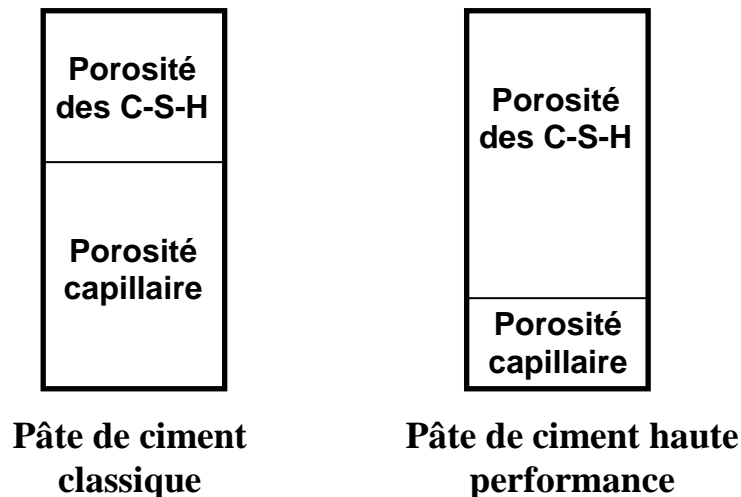


Figure 1.6 – Schéma représentant la différence de distribution de la porosité entre une pâte de ciment classique et une pâte de ciment haute performance avec ajout de fumée de silice

1.2.4 Effet de la température et de la pression sur l’hydratation du ciment Portland

De manière générale, la cinétique d’hydratation augmente avec la température et la pression [BRE,97] [SAO,06] [MED,01]. La réactivité des ajouts telle que la fumée de silice est aussi plus importante à haute température. Pour les Ciments Haute Performance (de faible perméabilité), pour lesquels du sable et de la fumée de silice ont été ajoutés au ciment, une accélération de l’activité pouzzolanique de la fumée de silice se produit lorsque la température et la pression augmentent.

L’effet de la température sur l’hydratation et les produits formés est assez bien documenté dans la littérature [DAM,92] [ESC,98] [MEL,04] [MEL,05] contrairement à l’effet de la pression [JAC,06] [MED,01] [BRE,97].

1.2.4.1 Influence de la température et de la pression sur les hydrates

➤ Ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté

La quantité d’ions sulfates SO_4^{2-} nécessaire à la stabilisation de l’ettringite augmente avec la température et ceci de façon plus marquée au-dessus de 70°C. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) se forme progressivement à la place de l’ettringite. Pour des

températures plus élevées que 80°C, associées à une forte concentration en ions alcalins, l'ettringite est même parfois non formée au début de l'hydratation [CHR,04] [KAM,03a] [TAY,01] [LUK,95]. Damidot et Glasser [DAM,92] [DAM,93] [DAM,95] [DAM,95b], à partir de constantes thermodynamiques disponibles dans la littérature, ont modélisé les équilibres chimiques du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à différentes températures, mais aussi effectué des tests de solubilité. Les diagrammes qui en résultent (Figure 1.7) permettent de comprendre l'effet de la température sur ce système. Ainsi, à 80°C, l'ettringite peut être stable si les quantités d'ions sulfate et d'eau sont suffisantes ; mais cela n'est généralement pas le cas lors de l'hydratation d'un ciment Portland à 80°C. Par contre dans ces conditions (température et quantité d'ions sulfate) le monosulfoaluminate de calcium hydraté est stable. L'effet de la pression n'est pas connu sur la stabilité de ces phases. On constate aussi qu'à des températures élevées, les hydrogrenats sont les seules phases stables contenant du calcium et de l'aluminium.

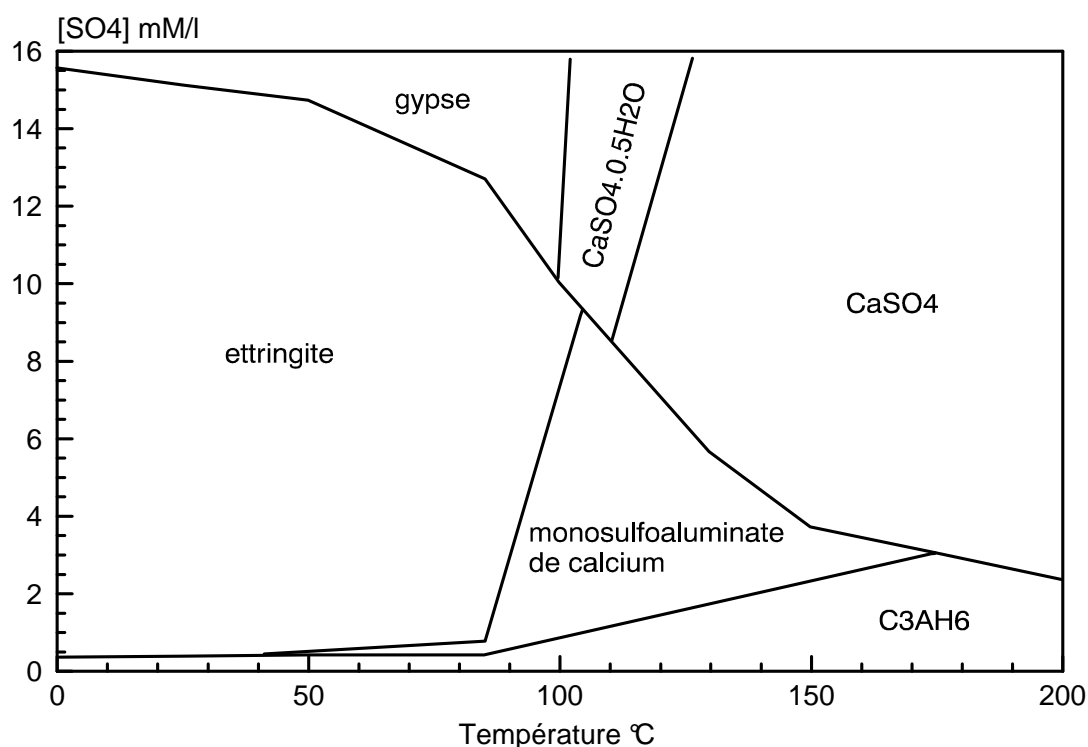


Figure 1.7 – Diagramme de phases simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ permettant de mettre en évidence l'influence de la température et de la concentration en sulfate [DAM,92] [DAM,93] [DAM,95 b]

➤ Portlandite

Les travaux de Seewald et al [SEE,90] montrent qu'à une pression donnée (500 bar), la quantité de calcium de la phase aqueuse à l'équilibre avec la portlandite baisse avec l'augmentation de la température (Figure 1.8).

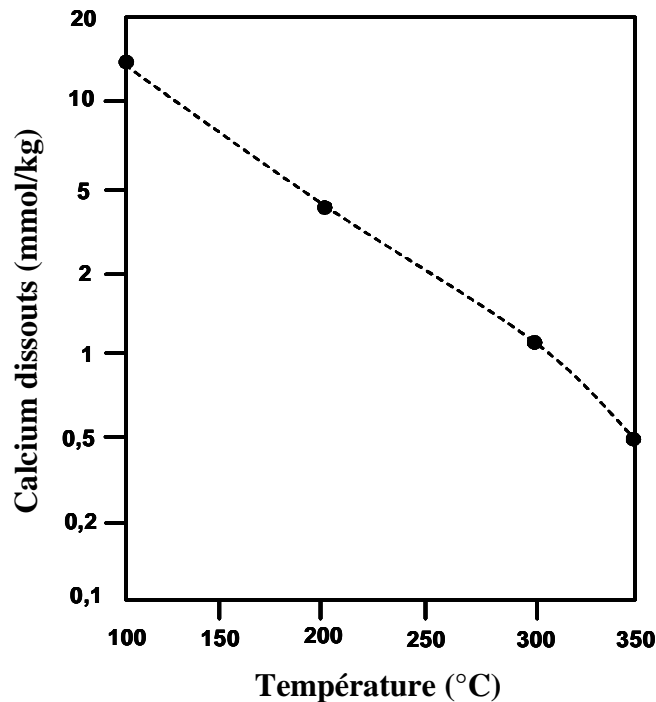


Figure 1.8 – Mesures de solubilité de la portlandite dans H₂O en fonction de la température à 500 bar (d'après Seewald et al [SEE,90])

Les données de la figure 1.8 montrent des mesures de solubilité pour une pression de 500 bar. La solubilité de la portlandite diminue également avec la température à pression atmosphérique : Duchesne *et al.* [DUC,95] ont mesuré la solubilité de la portlandite dans l'eau pure, à 25°C qui est de 22,2 mmol.kg⁻¹ de Ca²⁺. En reprenant les données de Basset (dans [Kam,03]) sur la solubilité de la portlandite à pression atmosphérique et pour des températures variant entre 0°C à 99°C, la solubilité de la portlandite est de 9,29 mmol.kg⁻¹ de Ca²⁺ à 99°C et 1 atm. Cette valeur est inférieure à la valeur rapportée par Seewald à 100°C et 500 bar, qui est de 15 mmol.kg⁻¹ (voir figure 1.8). Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que la solubilité de la portlandite augmente avec la pression, même si cet effet est moins significatif que la diminution de la solubilité avec une augmentation de la température.

➤ Silicates de calcium hydratés

Les équilibres des C-S-H en température ont aussi été étudiés. Les résultats en diffraction des rayons X ne montrent pas d'évolution notable de la structure des C-S-H à des températures inférieures à 100°C, si ce n'est de manière générale une meilleure cristallinité de ces hydrates [COU,00] [LUK,95], associée à une moindre quantité d'eau. On observe ainsi que la longueur des chaînes silicatées augmente avec la température. En effet, il a été présenté plus haut que l'augmentation de la température conduit à une diminution de la solubilité de la portlandite et donc à la réduction de la concentration des ions calcium en solution pour être en équilibre avec cette dernière. Ainsi, les C-S-H de hauts rapports C/S seront favorisés pour des concentrations plus faibles en hydroxydes de calcium [BAR,02].

Concernant l'effet de la pression sur les C-S-H, Bresson [BRE] a montré qu'elle ne modifiait ni la structure, ni la cristallinité de ces hydrates à température ambiante. Leur morphologie varie seulement pour un échantillon hydraté à 1000 bar et 120°C. La pression a aussi pour effet d'augmenter la cinétique d'hydratation pour une température donnée.

Les études portant sur l'hydratation du ciment à hautes températures et hautes pressions concernent essentiellement le silicate tricalcique et ont été réalisées dans le cadre d'applications pétrolières. Les travaux initiés par Masse [MAS,93] ont permis d'identifier les phases silicatées issues de l'hydratation du C_3S entre 60°C et 120°C, pour des durées d'hydratation comprises entre 30 minutes et 1 an. Il a été montré, par RMN du ^{29}Si en phase solide, que les espèces formées entre 60°C et 120°C étaient du même type que celles formées à température ambiante. Une température de 120°C provoque un allongement des chaînes silicatées, ce qui confère au système une structure proche de celle de la tobermorite 11Å $[Ca_5(Si_6O_{16})(OH)_2,4H_2O]$.

Le fait que la pression puisse, à une température donnée, stabiliser des phases se formant à une température plus élevée a été montré par Noïk et al. [NOI,99]. En effet, la xonotlite, de formule $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$ se forme dans le cas où il y a un ajout important de silice par rapport au C_3S . Cette phase se forme à partir de 200°C à pression atmosphérique, mais a pu être observée dès 180°C sous 70 bar de pression pour un ciment de classe G [NOI,99], et à 180°C sous 207 bar par Luke [LUK,04] pour un ciment de classe H. Bresson [BRE,97], par la

RMN du silicium, a montré la présence de certaines phases comme la jafféite ($\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$) et $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Une expérience RMN en polarisation croisée silicium-proton a permis de détecter de faibles quantités de ces phases dans une matrice de C-S-H. Il a donc pu montrer sur les spectres de silicium extraits de la thèse de Sylvie Masse [MAS,93], que la phase jafféite apparaissait lors de l'hydratation de C_3S à une température supérieure à 100°C .

Méducin [MED,01] a étudié l'hydratation des silicates de calcium pour de plus hautes températures et pressions (200°C , 600 bar). Ces travaux ont permis de mettre en évidence qu'à hautes températures, les C-S-H ayant un C/S voisin de 1.75 d'une pâte de ciment Portland contenant également de la portlandite, évoluent en hillebrandite ($\beta\text{-C}_2\text{SH}$) qui est un silicate de calcium ayant un C/S de 2. Pour des températures comprises entre 110°C et 200°C , le rapport C/S de C-S-H d'une pâte de ciment Portland, se situerait toujours autour de 2 et il se forme généralement l' $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$). Il convient d'éviter la formation de cette phase qui ne donne pas une bonne résistance mécanique. Pour éviter sa formation, de la farine de silice est généralement ajoutée dans la formulation des coulis de ciment [MEL,05] [LUK,95], permettant ainsi la formation de silicate de calcium hydratés de C/S inférieur à 2, tels que la tobermorite ou encore la xonotlite. La Figure 1.9 donne un aperçu des silicates de calcium hydratés se formant en fonction du rapport C/S, de la température et de la pression, dans le cas de réactions en autoclaves, où une phase vapeur sature la phase liquide.

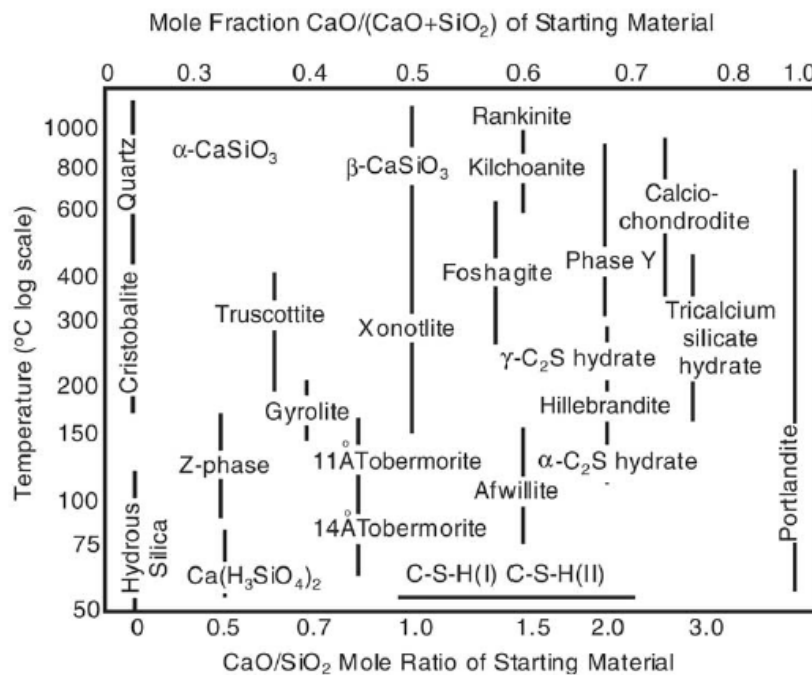


Figure 1.9 – Occurrence des phases hydratées appartenant au système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en fonction de la température et du rapport molaire global Ca/Si (Dans Meller [MEL,05])

Dans nos conditions expérimentales de température (80°C), le fait d'augmenter la pression pourrait ainsi favoriser l'occurrence de silicates de calcium hydratés cristallisés, formés habituellement à des températures plus élevées.

1.2.4.2 Les phases présentes lors de l'hydratation d'un ciment de classe G à haute pression et haute température

Différentes techniques d'analyses classiques permettent de suivre l'hydratation de pâtes de ciment de classe G [BEN,95] [VLA,99] [COL,05], généralement sur des échantillons faiblement âgés.

Le Saoût et al. [SAO,04] [SAO,06a] ont analysé des pâtes de ciment de classe G durant 30 jours à 25°C à pression atmosphérique et à 80°C, 70 bar. Au bout de 30 jours de cure à 25°C et pression atmosphérique, les analyses en diffraction des rayons X ont mis en évidence la présence de phases anhydres (C_3S , C_2S , C_4AF) et de la portlandite, de l'ettringite, ainsi qu'un pic diffus attribuable aux C-S-H. Pour le même temps de cure, à 80°C et 70 bar, l'ettringite est absente, il s'est également formé de l'hydrogrossulaire riche en Si (katoïte), de formule $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$. Ceci confirme les résultats de Paul et al. [PAU,00], pour lesquels l'aluminium présent à température ambiante dans l'ettringite, est incorporé à haute température dans d'autres phases, notamment l'hydrogrossulaire. La longueur des chaînes de silicates des C-S-H augmente aussi avec la pression et la température.

Kamali [KAM,03a] a également observé en diffraction des rayons X la présence de katoïte sur des pâtes de ciments traitées thermiquement à 85°C et pression atmosphérique, ainsi que l'absence d'ettringite.

1.2.4.3 Influence de la température et de la pression sur la porosité

Cao et al. [CAO,95] ont montré que pour une température de cure à 70°C à pression atmosphérique, les pâtes de ciment étaient plus poreuses et moins uniformes d'un point de vue compositionnel, contrairement aux pâtes ayant subi une cure à 23°C. De manière générale, une température de cure élevée augmente la macro-porosité, ce qui conduit à des

résistances mécaniques plus faibles [TAY,97]. Ceci est la conséquence de la formation de C-S-H plus denses [ESC,98].

1.3 La lixiviation des matériaux cimentaires

1.3.1 Introduction

La lixiviation des matériaux cimentaires est un processus complexe qui est liée à la chimie de la solution lixivante par rapport à la solubilité des phases du matériau, ainsi qu'à la structure poreuse de ce dernier. L'étude de la lixiviation a pris beaucoup d'importance dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs. En effet, dans le cadre du stockage géologique de ce type de déchets, les structures en béton doivent répondre à des exigences de sûreté et de durabilité durant de longues périodes. Dans le cadre de notre étude, nous souhaitons savoir quel est le comportement d'une pâte de ciment de classe G (qui peut en plus contenir des additifs) vis-à-vis d'une eau de formation géologique. Le comportement des matériaux cimentaires, soumis à une solution lixivante, dépend d'une multitude de facteurs (composition du matériau cimentaire, pH, température, pression, nature du fluide agressif, ajouts etc.) [VIC,08]. Dans cette partie, nous allons surtout nous intéresser aux conséquences de la dégradation chimique d'une pâte de ciment sur ses propriétés chimiques et physiques, dans les conditions usuelles de températures et pression, mais également à températures plus élevées. Enfin, nous aborderons les études portant sur des essais de lixiviation à pressions plus élevées que la pression atmosphérique mais réalisées généralement sans renouvellement de la phase aqueuse (mode statique) et non pas avec un renouvellement continu de cette dernière (mode dynamique).

1.3.2 Impact des conditions expérimentales

1.3.2.1 Effet de la composition de la solution lixivante

- **Les mécanismes de dégradation dans l'eau pure**

De nombreux travaux ont été dédiés à la compréhension des principaux mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment par l'eau pure [ADE,92] [FAU,97] [PLA,02] [KAM,03a].

Le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment est généralement voisin de 13. Si ce matériau se retrouve en contact avec une solution de plus bas pH, des transferts ioniques par diffusion entre la solution interstitielle de la pâte de ciment et la solution agressive interviendront. La composition de la solution interstitielle sera ainsi modifiée ce qui perturbera l'équilibre entre les hydrates et cette solution. Cet équilibre peut être rétabli par dissolution et/ou précipitation de phases minérales. La dégradation d'une pâte de ciment est donc un couplage diffusion-dissolution-précipitation [ADE,92].

La dégradation chimique se caractérise typiquement par une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, AFt, AFm) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée, ce qui vérifie l'hypothèse que la solution interstitielle est, en tout lieu, en équilibre local avec les phases solides présentes [ADE,92]. Il est à noter que toutes ces phases solides sont à l'équilibre avec des ions hydroxydes, leur présence est donc favorisée par un pH basique. L'observation en microscopie électronique à balayage d'une surface représentative d'une coupe de l'échantillon parallèle au sens de la diffusion permet de distinguer différentes zones de la surface vers le cœur sain de l'échantillon (Figure 1.10).

Lors de l'attaque par l'eau pure, le pH de la solution interstitielle diminue et le premier hydrate dissous, le plus soluble, est la portlandite, dès que le pH franchit la barrière de 12,5. Le front de dissolution de la portlandite délimite l'interface entre le matériau sain et la matrice dégradée. Ceci est pertinent pour une pâte de ciment, mais l'est beaucoup moins avec des ciments contenant des ajouts pouzzolaniques. Les autres hydrates de la pâte de ciment ont des domaines de stabilité de pH qui se regroupent entre 10,5 et 12,5.

Cette succession de fronts est liée au fait que les hydrates ont des solubilités différentes. Ainsi, la portlandite est le minéral le moins stable, suivi des C-S-H qui se décalcifient, puis de l'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) et enfin de l'AFt (ettringite).

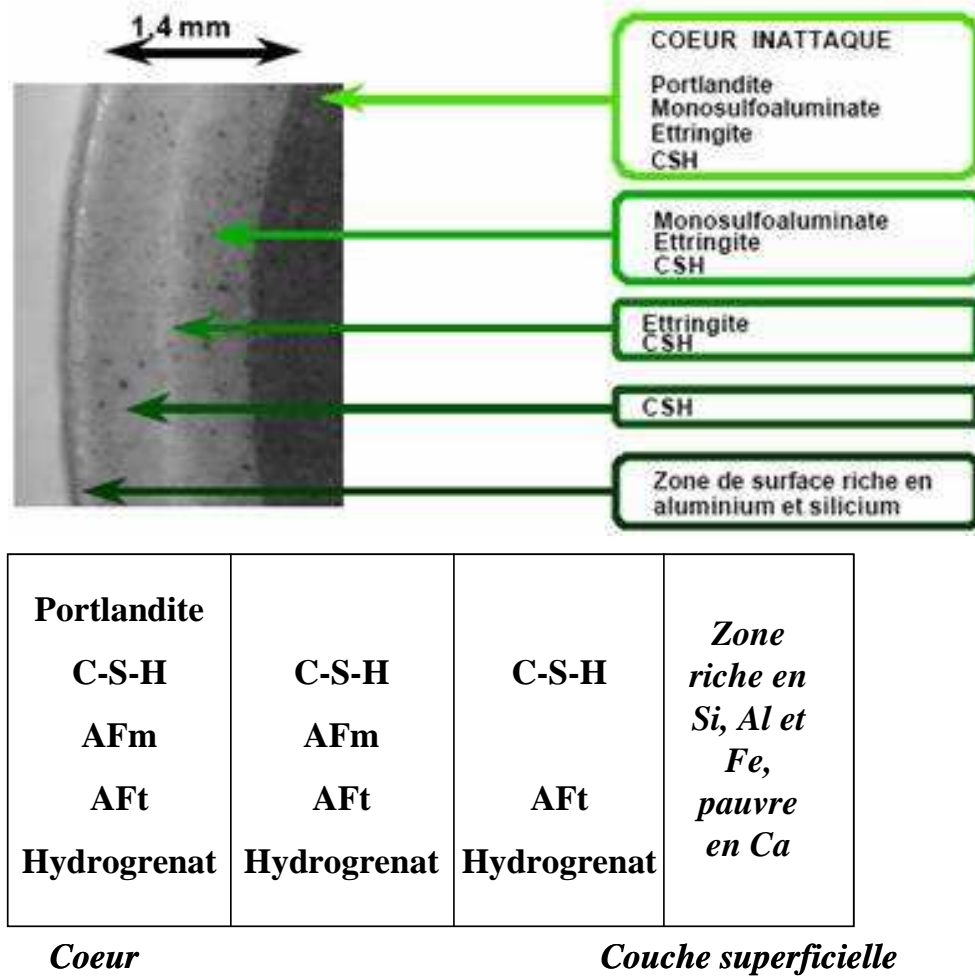
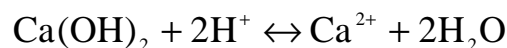


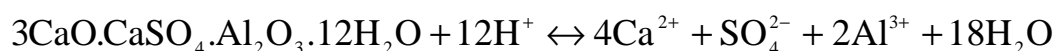
Figure 1.10 – Coupe d’une pâte de ciment Portland avec E/C de 0,38 après trois mois de lixiviation dans une eau déionisée à pH 7 et schéma représentatif [ADE,92]

La dissolution de la portlandite est décrite selon l’équation chimique suivante avec les espèces principales de notre base de données thermodynamique :

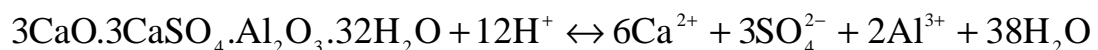


La dissolution des sulfoaluminates de calcium s’écrit comme ceci :

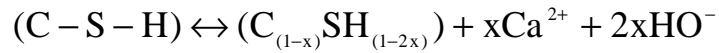
Pour l’AFm,



Pour l’AFt,



Les C-S-H présents dans la pâte de ciment se décalcifient graduellement en présence d'une phase interstitielle de plus en plus pauvre en hydroxyde de calcium [RAH,99] [HAR,02]. Une description précise de ce mécanisme applicable à tous les C-S-H se révèle difficile dans l'état actuel des connaissances. Globalement, la dissolution partielle des C-S-H peut s'écrire sous la forme :



Il est considéré en tout point un équilibre local car la diffusion des espèces chimiques est très lente par rapport à la cinétique des réactions chimiques [ADE,92] [FAU,97]. La cinétique de dégradation ne dépend donc pas que des équilibres chimiques, mais aussi de la vitesse de diffusion de la matière. En effet, l'analyse des lixiviats a montré que les quantités d'ions relarguées par la pâte de ciment augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps (Figure 1.11), tant qu'une zone saine persiste et que la composition chimique de la solution agressive reste constante, pour une dégradation unidirectionnelle. Comme la quantité cumulée d' OH^{-} est environ deux fois plus forte que celle de Ca^{2+} , cela montre bien la prédominance du processus de dissolution de la portlandite.

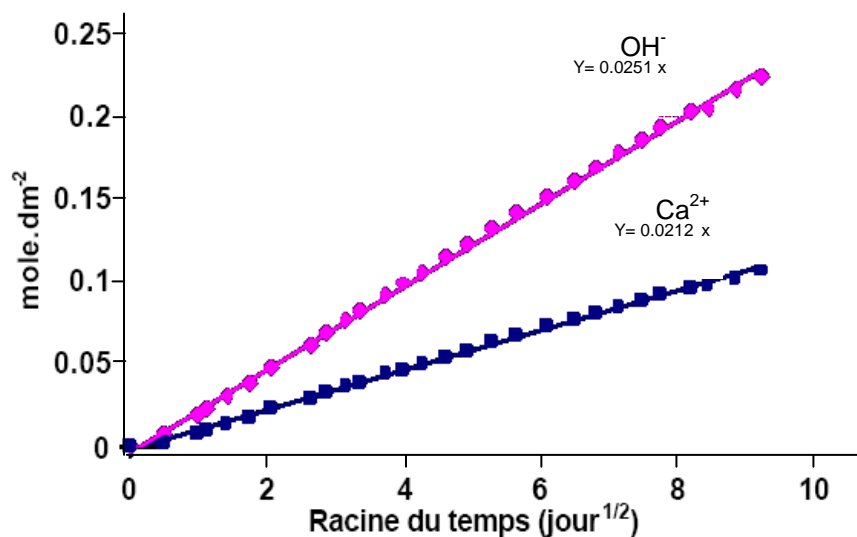


Figure 1.11 – Quantités cumulées d'ions Ca^{2+} et OH^{-} relargués par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau déionisée à pH 7 [ADE,92]

➤ La diffusivité de la pâte de ciment

Ce paramètre physique est important car il conditionne en partie la vitesse de transport de la matière dans la pâte de ciment lors des agressions chimiques. Le coefficient de diffusion est souvent mesuré en imposant un gradient de concentration, ou par migration en appliquant une différence de potentiel électrique [TRU,00]. Il dépend de plusieurs paramètres comme la température, les ajouts, la porosité et la tortuosité de la pâte de ciment, la saturation en eau de ses pores etc.

Le flux de diffusion moléculaire dans un milieu infini J est déterminé par la première équation de Fick qui est identique à celle de la chaleur donnée par Fourier.

$$J = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (\text{eq.1.6})$$

J , D_i et ∇c_i étant respectivement le flux moléculaire, le coefficient de diffusion de l'ion et le gradient de concentration d'une espèce i . C'est le paramètre D qui est déterminé expérimentalement à l'aide par exemple de cellules de diffusion.

Dans un milieu poreux, le transport est décrit à l'aide du flux effectif $J_{e,x}$ qui représente la quantité de constituant qui traverse la matériau par unité de temps et par unité de surface du matériau dans la direction x . Le flux est proportionnel au gradient de concentration de l'espèce qui diffuse. Le coefficient de proportionnalité est donné par la première loi de Fick appliquée au milieu poreux.

$$J_{e,x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{eq.1.7})$$

D_e est appelé « coefficient de diffusion effectif » et dépend de l'espèce diffusante, de la phase support, de la porosité du matériau et de la température. Il dépend aussi de l'état de saturation.

La loi de la conservation de masse indique que la variation par unité de temps de la quantité de particules i dans un volume donné est égale au flux sortant, qui donne la deuxième loi de Fick ci-dessous.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (\text{eq.1.8})$$

En exprimant le flux effectif par la première loi de Fick on obtient la deuxième loi de Fick appliquée au matériau poreux non réactif.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p_o} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{eq.1.9})$$

Le matériau étant saturé, on peut relier la concentration C à la concentration c dans la phase support grâce à la relation $C = p_o c$ (p_o étant la porosité initiale) si tout le constituant diffusant est contenu dans cette phase support. D_a est le coefficient de diffusion apparent du matériau. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, la résolution analytique de cette équation indique que la diffusion est proportionnelle à la racine du temps.

➤ La lixiviation en présence d'ions carbonate

Il apparaît que la présence d'ions carbonates dans les eaux de lixiviation modifie la cinétique de lessivage des éléments constitutifs de la matrice cimentaire [BES,98]. Par exemple, à pH=8,5 le flux de calcium lixivié dans une eau carbonatée ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole de NaHCO_3) est 40 fois plus faible par rapport à l'eau pure et le flux d'hydroxydes est quant à lui 25 fois plus faible.

L'épaisseur dégradée est également plus faible : à 6 mois, l'épaisseur totale dégradée est de 0,3 mm dans une eau carbonatée contre 2 mm en eau pure. La minéralogie et la texture de la pâte de ciment sont modifiées notamment par la précipitation de carbonate de calcium : la partie dégradée se caractérise par une surface principalement constituée d'une couche dense

de calcite qui réduit la porosité et donc la diffusivité du matériau ; une zone très poreuse riche en ettringite puis une zone de transition moins poreuse contenant de l'ettringite et de la portlandite précédant le cœur sain. La figure 1.12 montre l'aspect microscopique d'une pâte de ciment Portland lixiviée durant 7 mois par une solution de NaHCO_3 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M maintenue à pH 8,5. Les zones décrites précédemment y sont visibles.

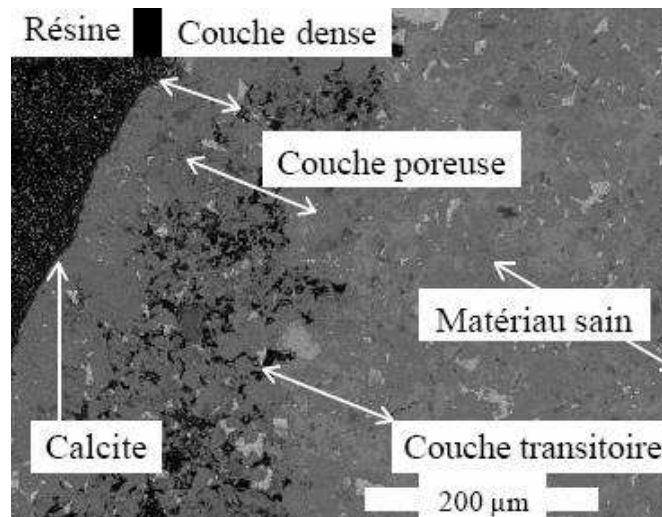


Figure 1.12 – Aspect microscopique d'une pâte de ciment Portland lixiviée durant 7 mois par une solution de NaHCO_3 à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M maintenue à pH 8,5 [BES,98]

Les eaux naturelles contiennent souvent des ions carbonates dont il faut tenir compte. En effet ce sont des espèces chimiquement très réactives qui agissent selon mécanisme contenant plusieurs étapes :

- La pénétration des ions HCO_3^- ,
- La diffusion et leur conversion en ions CO_3^{2-} ,
- La précipitation de carbonates (principalement la calcite) (Figure 1.12),
- La décalcification lente de la pâte de ciment (Figure 1.12).

➤ Impact du pH de la solution agressive

Le pH de la solution agressive va aussi influencer la cinétique de dégradation [DEL,94] [DEL,96]. En effet, le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment étant supérieur à 13, les ions hydroxydes, alcalins et calcium de cette solution vont diffuser sous l'effet d'un gradient de concentration vers la solution agressive. Plus l'écart de pH entre la solution

agressive et la solution interstitielle est élevée, plus le gradient l'est aussi et ainsi la diffusion sera plus rapide conduisant à une lixiviation plus conséquente.

1.3.2.2 Impact de la température et de la pression

La diffusion étant le processus de transport d'un constituant soumis à son agitation moléculaire, la température va avoir un effet sur cette agitation et donc augmenter la diffusion des ions. L'augmentation de la température a aussi pour effet de modifier la microstructure en créant des hydrates plus denses. Ainsi, une pâte de ciment hydratée à une température élevée aura une plus grande macroporosité, ce qui augmentera aussi la diffusivité de celle-ci.

La diffusion est thermoactivée et la variation du coefficient de diffusion avec la température est donnée par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

D est le coefficient de diffusion à la température T , D_0 le coefficient de diffusion à la température T_0 de référence, R la constante des gaz parfaits, T la température et E_a , l'énergie apparente d'activation.

Cette relation peut être étendue à la variation du coefficient de diffusion effectif dans les matériaux cimentaires. L'énergie d'activation dépend du rapport E/C du ciment, mais aussi de la nature du ciment (l'énergie d'activation est plus élevée pour un mortier CEM I que pour un CEM V par exemple).

Pour une même valeur d'énergie d'activation, le coefficient de diffusion est multiplié par 5 entre 5°C et 40°C dans un béton [VIC,08].

L'effet de la pression sur le coefficient de diffusion est plus difficile à appréhender en fonction des systèmes considérés.

➤ La température

La température accélère la cinétique de diffusion et augmente la solubilité des hydrates formés (sauf pour la portlandite et l'anhydrite qui devient plus stable que le gypse). Kamali [KAM,03a] a mis en évidence un effet accélérateur de ce paramètre en comparant les épaisseurs lixiviées à l'eau pure en fonction du temps à 25°C et 85°C. L'épaisseur dégradée est de 1,5 mm après 114 jours de lixiviation à l'eau pure de pâtes de ciment ($E/C = 0,40$) à 26°C, tandis qu'elle atteint 3,5 mm à 85°C. Si la solubilité de la portlandite diminue avec l'augmentation de la température, ce phénomène ne compense pas l'augmentation de la diffusion ionique lorsque ce paramètre augmente. Ces résultats ont aussi permis de confirmer que l'eau faiblement minéralisée est moins agressive que l'eau pure, en termes de cinétique de lixiviation et de taux de dégradation dans la zone lixiviée. Cette observation est vraie à 85°C (où l'épaisseur dégradée était inférieure à 2 mm) comme à température ambiante (où l'épaisseur dégradée était inférieure à 0,3 mm). Cette différence de composition de la solution lixivante pour une pâte de ciment avec un E/C de 0,4 est plus prononcée à température ambiante. Ceci tend à démontrer que la précipitation de minéraux comme la calcite lors de la lixiviation, qui diminue localement la porosité et donc la diffusivité, est moins efficace à une température plus élevée.

➤ La pression

Les études des mécanismes d'endommagement des matériaux cimentaires en pression et température sont plus rares [SAO,06] [JAC,06] [RIM,08]. Il est à noter toutefois que Perlot [PER,05] a réalisé des essais de lixiviation en mode dynamique sur des mortiers à l'aide d'un perméamètre environnemental. Elle recrée les sollicitations subies par l'ouvrage lors de sa phase de restauration post-fermeture (pression hydraulique imposée par la couche géologique et exothermicité des déchets). Cet appareillage, basé sur le principe d'une cellule triaxiale, a permis de fixer un gradient de pression entre 2 et 10 MPa et une température de 20 à 80°C. Ses essais ont permis de montrer que la perméabilité à l'eau augmentait avec la pression.

L'étude du vieillissement d'une pâte de ciment en pression et température intéresse fortement l'industrie pétrolière, en relation avec les conditions sévères dans lesquelles le matériau se retrouve. Ainsi, Le Saout [SAO,06] a entrepris une étude sur le vieillissement d'une pâte de ciment à 25°C, pression atmosphérique et 80°C, 70 bar. Les essais ont été

effectués en conditions statiques, avec un renouvellement mensuel de la saumure utilisée pour son étude (cette solution saline sera utilisée dans le cadre de cette thèse). Il a été observé des assemblages minéralogiques différents en fonction des paramètres choisis après la période de vieillissement, mais les épaisseurs dégradées n'ont pas été mesurées. Il n'y a donc pas d'indication sur le comportement des phases durant le vieillissement en fonction des paramètres utilisés, permettant d'avoir une estimation sur les cinétiques de lixiviation et sur la solubilité des phases cimentaires.

Une équipe de Schlumberger a effectué des travaux sur la dégradation du ciment de puits en conditions élevées de température et de pression, toujours en statique [BAR,06]. Dans le cadre de l'étude sur le stockage du dioxyde de carbone, les tests de vieillissement sur les pâtes de ciment ont été effectués en présence d'une eau saturée en CO_2 ainsi qu'en présence de CO_2 supercritique humide. Les paramètres de température et de pression sont respectivement les suivants : 90°C et 280 bar. L'évolution des fronts d'altération et de la porosité a été observée au cours du temps (figure 1.13).

Les épaisseurs dégradées sont très importantes ce qui conduirait à dire que l'effet de la pression est important mais comme aucun test (statique ou dynamique) avec une pression différente n'a été entrepris, l'effet de la pression ne peut pas être clairement quantifié. En effet, la solubilité de certains carbonates (calcite, aragonite) a été d'avantage étudiée que pour les minéraux issus de l'hydratation du ciment et Acker et al. [ACK,87] ont montré que leur solubilité augmente avec l'augmentation en pression tout comme la portlandite [SEE,90]. Ceci peut donc modifier certains équilibres et donc influencer sur le transport réactif.

Il est donc difficile d'une part de corréler les différentes études à cause de la variabilité des paramètres (température, rapport solide/liquide, nature du renouvellement etc.). D'autre part, les études portant sur la durabilité du ciment en pression sont encore trop rares pour conduire à des conclusions certaines : elles concernent entre autre le comportement des matériaux cimentaires en présence de gaz acides [JAC,06] [RIM,08].

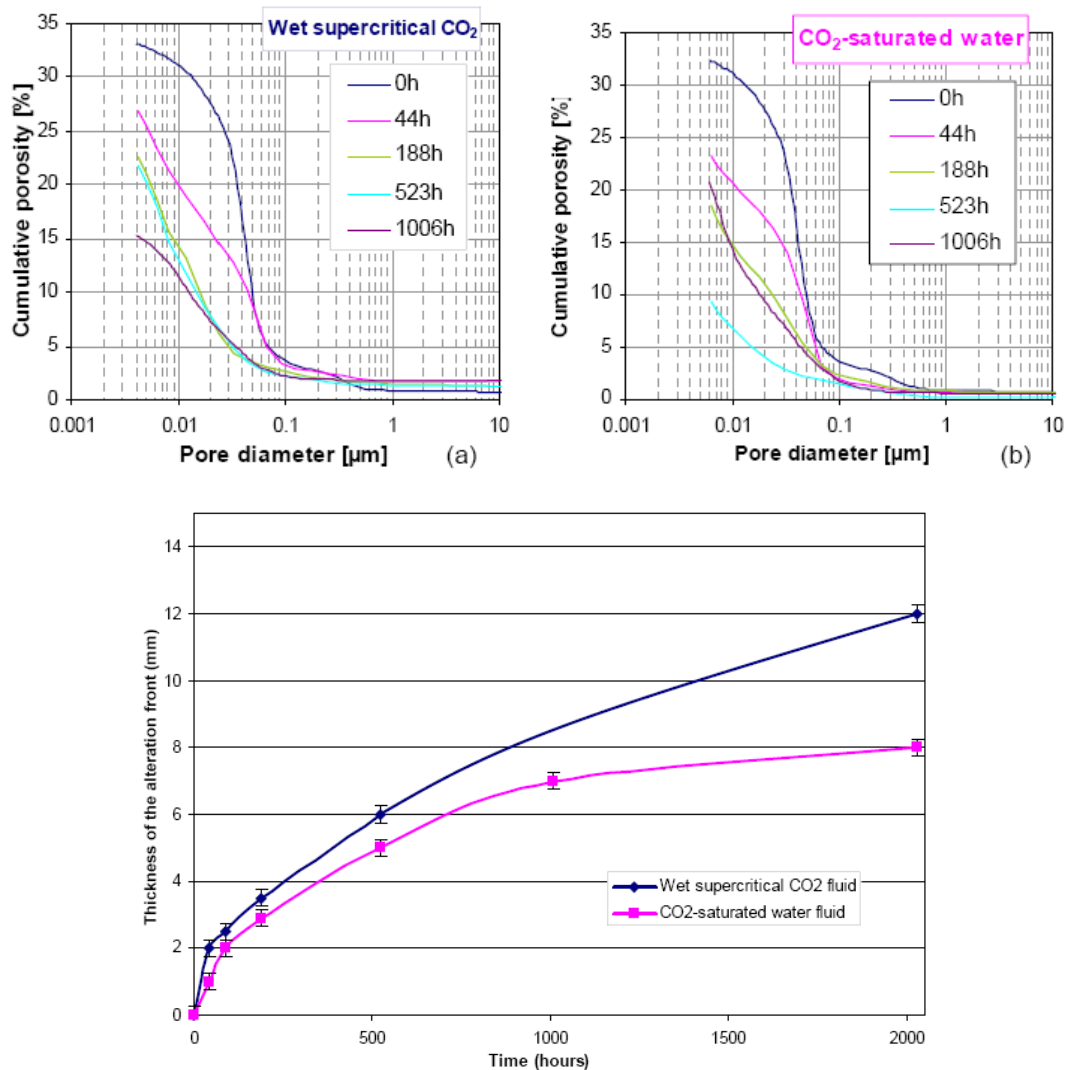


Figure 1.13 – Evolution de la porosité de pâtes de ciment (en haut) et des épaisseurs dégradées (en bas) en fonction du temps de dégradation dans du CO₂ supercritique et dans une eau saturée en CO₂ [BAR,06]

1.3.3 Effet de la microstructure de la pâte de ciment

La microstructure de la pâte de ciment va jouer un rôle très important sur le coefficient de diffusion et la nature des phases présentes dans le matériau et, en conséquence, sur la cinétique de lixiviation.

1.3.3.1 Effet du rapport E/C et de la porosité totale initiale

La cinétique de lixiviation augmente avec la diffusivité de la pâte de ciment, qui elle-même augmente avec la macroporosité totale connectée. Comme ce dernier paramètre augmente

avec le rapport E/C, cela revient à dire que la cinétique de lixiviation augmente avec le rapport E/C de la pâte de ciment (figure 1.14).

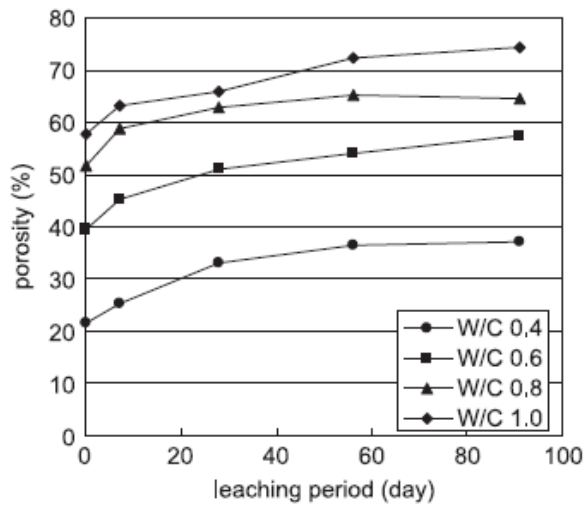


Figure 1.14 – Augmentation de la porosité de pâtes de ciment de différents rapports E/C, en fonction du temps de dégradation dans une eau désionisée [HAG,05a]

Il est clairement établi que la lixiviation détériore les propriétés physiques (et mécaniques) des matériaux cimentaires quel que soit le rapport E/C initial [GER,97] [PLA,02] [KAM,03a].

Dans un premier temps, la lixiviation des hydrates entraîne une augmentation plus ou moins importante de la porosité [HAG,05a] [HAG,05b] (Figure 1.14), qui correspond à une augmentation de la porosité capillaire. Ceci a donc pour conséquence, dans un deuxième temps, d'accroître la diffusivité des ions dans la pâte de ciment qui est dégradée. Planel [PLA,02] a mesuré un facteur trois entre le coefficient de diffusion de l'ion tritium dans une pâte de ciment saine de rapport E/C de 0,4 et le coefficient de diffusion de cet ion dans une pâte de ciment soumise à une lixiviation à l'eau pure.

Kamali [KAM,03a] a simulé la variation du coefficient de diffusion au tritium en fonction de la dégradation d'une pâte de ciment pour différents rapports E/C. Elle a simulé l'influence de la dissolution de la portlandite sur l'augmentation du coefficient de diffusion de l'ion tritium. Pour une pâte de ciment CEM I avec un E/C de 0,4 un rapport de 22,4 a été trouvé entre le coefficient de diffusion initial et le coefficient de diffusion après dissolution de la portlandite. Ce rapport augmente pour les faibles rapports E/C : il est de l'ordre de 28 pour une pâte de ciment CEM I à E/C = 0,25.

1.3.3.2 Effet de la fumée de silice

La réaction pouzzolanique induite par la fumée de silice, a pour effet de diminuer la porosité capillaire de la pâte de ciment par formation de C-S-H à la place de la portlandite. Les coefficients de diffusion étant plus faibles, la cinétique de lixiviation l'est également. De plus, la réaction pouzzolanique a pour effet de diminuer le rapport C/S des C-S-H. Ceci associé à la quantité de portlandite, réduit les quantités de calcium lixiviées pour un temps similaire même si le coefficient de diffusion reste le même [POR,01].

1.3.4 Une diversité de paramètres pris en compte lors des essais de lixiviation

Les paragraphes précédents ont permis d'établir l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement des matériaux cimentaires soumis à la lixiviation. D'autres paramètres entrent en jeu lors des essais de lixiviation, comme le débit de renouvellement de la solution agressive, le rapport volume de fluide/surface des échantillons cimentaires (conditionné par la taille du réacteur dans lequel se trouvent les échantillons et conditionné également par la taille de ceux-ci). Cette diversité des paramètres amène à obtenir une même diversité de résultats en termes d'épaisseurs lixiviées, de quantités de calcium relargué et donc de cinétiques de lixiviation. Il est difficile de comparer plusieurs études entre elles pour un même paramètre (paramètre « température » par exemple), la diversité des résultats est donc très grande (voir tableau 1.3). Néanmoins ces résultats nous serviront à comparer l'ordre de grandeur de nos résultats et notamment ceux réalisés sous pression.

Matériau	pH	Température	Pression	Epaisseur dégradée	Cinétique de dégradation	Référence
Pâte CEM I, E/C=0,37	13	—	1 bar	Pas de variation	$0 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	Révertégat et al., 1992 [REV,92]
	11,5			1,20 mm après 36 mois	$0,0365 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
	4,6			1,80 mm après 24 mois	$0,067 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C=0,38	11,5	—	1 bar	1,91 mm après 8,5 mois	$0,119 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	Adenot et al., 1996 [in PER,05]
	8,5			1,40 mm après 2,8 mois	$0,153 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
	4,5			1,43 mm après 2,8 mois	$0,156 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C=0,40	8,5	20°C	1 bar	2 mm après 8 mois	$0,129 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Bourdette, 1994] [BOU,94]
Mortier CEM I, sable siliceux (S/C=2)				1,6 mm après 12 mois	$0,084 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C = 0,5	7	—	1 bar	2 mm après 210 jours	$0,138 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Tognazzi, 1998] [TOG,98]
Mortier CEM I, sable siliceux (S/C=2)					$0,140 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C = 0,25	7	25°C	1 bar	0,8 mm en 114 jours	$0,075 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Kamali, 2003] [KAM,03a]
Pâte CEM I, E/C = 0,40				1,5 mm en 114 jours	$0,140 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C = 0,50				1,8 mm en 114 jours	$0,168 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C = 0,25	7	85°C	1 bar	1,9 mm en 50 j	$0,27 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	[Kamali, 2003] [KAM,03a]
Pâte CEM I, E/C = 0,40				3,5 mm en 114 j	$0,33 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	
Pâte CEM I, E/C = 0,50				4,4 mm en 189 j	$0,32 \text{ mm} \cdot \sqrt{\text{j}}^{-1}$	

Tableau 1.3 – Cinétiques de lixiviation pour différentes études sur pâtes de ciment et mortier

1.4 Synthèse des données acquises

Les phases provenant de l'hydratation du ciment Portland sont bien connues dans les conditions classiques de pression et de température. La matrice solide de la pâte de ciment contient les principaux hydrates suivants : C-S-H, portlandite, ettringite ou AFt, et monosulfoaluminate de calcium hydraté ou AFm.

Les études portant sur l'hydratation du ciment en température et pression concernent essentiellement le silicate tricalcique (le composé majoritaire du clinker). Ces travaux ont permis d'établir des diagrammes d'apparition de phases minérales en fonction des conditions de vieillissement de pâtes de ciment en pression et température. Ces conditions sont généralement élevées par rapport à nos conditions d'étude. Toutefois, il est connu qu'à 80°C, l'AFt est moins stable et que d'autres phases peuvent apparaître comme la katoïte ou les hydrogrenats de façon générale. Les rapports C/S des C-S-H sont également plus élevés à 80°C qu'à 25°C ; les C-S-H sont également plus denses, ce qui conduit donc à une plus forte proportion de macro-porosité. Une augmentation de la pression à une température donnée semble aussi pouvoir stabiliser des C-S-H généralement formés à plus haute température.

Le tableau 1.4 dresse un bilan des impacts potentiels de la température et de la pression sur les différentes phases présentes dans une pâte de ciment ainsi que sur la porosité de cette dernière. La macroporosité augmente avec la température pour une pâte de ciment, sauf si des ajouts, conduisant à une réaction pouzzolanique, sont présents. Il semblerait aussi que la diffusion soit plus rapide avec une augmentation de pression.

		Température	Pression
Assemblage des phases initiales	Ettringite	Stabilisés	?
	Hydrogrenats		Stabilisés
	C-S-H	Meilleure cristallinité (C/S ↗)	Cristallisent plus vite
Porosité	Augmentation de la porosité capillaire		?
Coefficient diffusion			?

Tableau 1.4 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur les phases et la porosité initiales dans une pâte de ciment

La dégradation chimique par lixiviation à l'eau pure d'une pâte de ciment CEM I se caractérise typiquement par une zone dégradée dont l'épaisseur suit une loi de Fick,

conduisant à penser que le mécanisme de premier ordre est la diffusion. Cette zone dégradée est caractérisée par une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, ettringite, AFm) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée, ce qui vérifie l'hypothèse d'un équilibre local, où la solution interstitielle est, en tout lieu, en équilibre avec les phases solides présentes. La cinétique assez lente de la diffusion par rapport aux réactions chimiques engendrées par le transport de matière, permet de simuler le transport de matière avec des codes qui mettent le système à l'équilibre thermodynamique à chaque pas de temps.

De nombreuses études ont porté sur l'identification et la compréhension des mécanismes de lixiviation des ciments dans les conditions usuelles : pression atmosphérique et température inférieure à 85°C. Ces mécanismes de lixiviation peuvent aussi conduire à une cristallisation de phases minérales dans la matrice qui peut se traduire par des contraintes qui sont relaxées par la fissuration du matériau (l'exemple classique étant la précipitation de l'ettringite secondaire). Ces mécanismes engendrent des modifications au sein de la microstructure du matériau, et donc des propriétés de transport (porosité, perméabilité, diffusivité) et mécaniques de celui-ci. La lixiviation en température à l'eau pure sur une pâte de ciment conduit à des cinétiques de lixiviation plus rapides. L'intensité de la lixiviation en présence d'ions carbonate diminue à cause de la précipitation de calcite dans la porosité où/et à la surface de la pâte de ciment. La température limite l'effet du ralentissement de la lixiviation, engendré par la précipitation de minéraux dans la porosité, certainement à cause de l'augmentation du coefficient de diffusion qui est le paramètre prédominant.

Les études des mécanismes d'endommagement des matériaux cimentaires par des eaux fortement minéralisées en pression et température sont quasiment inexistantes. Il est tout de même possible de dresser schématiquement un bilan des impacts potentiels de la température et de la pression sur la solubilité de certains minéraux, ainsi que sur la porosité et le coefficient de diffusion dans une pâte de ciment soumise à une lixiviation (tableau 1.5).

		Température	Pression
Solubilité des phases	Portlandite	↘ ↘	↗
	Calcite	↘ ↘	↗
	Ettringite	↗	?
	C-S-H	Meilleure cristallinité (C/S ↗)	↘ car phases mieux cristallisées
	Afm	↗	?
	Hydrogrenats	↗	?
	Gypse/Anhydrite	Gypse ↘ / Anhydrite stable	?
Porosité		Augmentation de la porosité capillaire	?
Coefficient de diffusion		↗	?

Tableau 1.5 – Impacts potentiels de la température et de la pression sur la solubilité des phases, de la porosité initiale et du coefficient de diffusion dans une pâte de ciment soumise à la lixiviation

Pour toutes ces raisons, les tests de lixiviation effectués à 80°C, 80°C-70 bar et 80°C-200 bar, nous permettront de faire un suivi minéralogique et physique de monolithes de pâtes de ciment soumis au renouvellement continu d'une solution saline. Afin de mener à bien ce projet, les conditions d'essais doivent être bien définies. Le problème réside dans le fait que nous travaillons en pression, ce qui implique certaines contraintes expérimentales. La méthode expérimentale développée est décrite dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Méthode expérimentale pour l'étude de la lixiviation des matériaux de cimentation des puits en conditions de fond

Dans ce chapitre, nous nous attacherons premièrement à présenter le protocole expérimental de maturation des pâtes de ciment. Nous expliquerons également les raisons pour lesquelles deux modes de maturation pour ce matériau ont été développés. Deuxièmement, comme le but initial de ce travail est d'étudier la durabilité de pâtes de ciment dans les conditions de fonds de puits, nous avons mis au point un montage expérimental permettant la lixiviation d'une pâte de ciment en température et pression, représentant des conditions fond de puits. Nous insisterons donc, dans ce chapitre, sur le développement de ce nouveau dispositif expérimental unique. Nous montrerons aussi comment le logiciel HYTEC a été utilisé afin de définir les conditions expérimentales avec ce dispositif particulier.

2.1 Préparation et maturation des échantillons avant lixiviation

Nous allons développer la méthode utilisée pour préparer les échantillons avant lixiviation. Elle consiste en deux phases distinctes : prise et maturation des échantillons. Deux formulations ont été étudiées dans le cadre de cette thèse : une pâte de ciment ayant un rapport E/C de 0,44 et une pâte de ciment haute performance (E/C = 0,27) (CHP). Pour la pâte de ciment, ces deux phases se sont déroulées à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar. Pour les CHP, ces deux phases se sont déroulées uniquement à 80°C-70 bar.

2.1.1 Les formulations étudiées

Le ciment Portland de classe G de type CEMOIL® a été fourni par Italcementi. La composition du clinker, déterminée par fluorescence X, est présentée dans le tableau 2.1 et la composition minéralogique estimée par la formule de Bogue est donnée dans le tableau 2.2. Il convient de rappeler que le gypse n'est pas pris en compte pour le calcul.

Oxydes	Pourcentage (pds d'oxyde) mesuré	Pourcentage (pds d'oxyde) rapporté à 100 %
CaO	61,01	62,93
SiO ₂	20,10	20,74
Fe ₂ O ₃	4,26	4,40
SO ₃	3,46	3,57
Al ₂ O ₃	3,20	3,30
MgO	1,94	2,01
SrO	0,25	0,26
Mn ₃ O ₄	0,56	0,58
K ₂ O	1,61	1,67
TiO ₂	0,53	0,55
Somme	96,94	100,0

Tableau 2.1– Composition chimique du ciment Portland de classe G

C₃S	C₂S	C₄AF	C₃A
62,2	12	12,2	2,20

Tableau 2.2 – Composition minéralogique (en % massique) du ciment Portland, classe G

La première formulation employée pour cette étude est une pâte de ciment de rapport E/C de 0,44 (le procédé de gâchage de la pâte de ciment est détaillé dans l'annexe 1).

La deuxième formulation, développée par l'IFP [NOI,01] est un ciment dit de « haute performance » appelé « CHP ». Cette formulation peut être assimilée à un micro mortier, car elle contient de la fumée de silice (ou microsilice thermique, MST) ainsi que du quartz broyé (C4) fourni par Sifrac. La granulométrie pour ce dernier ajout ne dépasse pas 300 micromètres. Il est également ajouté un fluidifiant fourni par Handy Chemicals (Disal) qui a pour effet principal d'abaisser le seuil de cisaillement et la viscosité du coulis de ciment. Enfin, il est ajouté à la formulation un anti-moussant (NF3) qui permet d'éliminer le phénomène de microbullage. Les caractéristiques de cette formulation sont détaillées dans le tableau 2.3 pour la fabrication de 627 cm³ de coulis de ciment. Le procédé de fabrication de ce dernier est également présenté dans l'annexe 1.

Constituants	Quantité (g)
Ciment (classe G)	740
MST	192
C4	160
H ₂ O	198,26
DISAL	32,14
NF3 (anti-mousse)	12,5 gouttes

Tableau 2.3 – Composition du coulis « ciment haute performance »

2.1.2 Conditions de prise des pâtes de ciment

Il convient de préciser dans un premier temps que le protocole de prise à 80°C et 70 bar sont les mêmes pour les pâtes de ciment ($E/C = 0,44$) et le CHP. Nous allons décrire ici l'exemple de la prise d'une pâte de ciment à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar.

Les pâtes de ciment ont été coulées dans des flacons en polyéthylène de 70 mm de hauteur pour 40 mm de diamètre. Le faible rapport E/C conduit à ne pas avoir de ségrégation et de ressuage pour les pâtes de ciment. Ces flacons sont percés au niveau du bouchon pour que la pression du fluide puisse s'appliquer sur la pâte de ciment sans déformer les flacons. En effet, l'hydratation se déroule durant 16 heures dans une cellule (Figure 2.1) en pression et en température (70 bar et 80°C ou 200 bar et 80°C). Ce temps de prise est nécessaire car il va permettre d'atteindre une résistance mécanique suffisante pour manipuler et découper les échantillons qui seront ensuite maturés. Dans la cellule, la température de 80°C est atteinte au bout de 4 heures. La pression dans la cellule atteint 70 bar en 5 minutes, et la pression de 200 bar est atteinte en 15 minutes.

Le fluide contenu dans la cellule est une eau saturée en chaux (0,043 mol/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) contenant des alcalins (0,12 mol/L de NaOH et 0,29 mol/L de KOH) pour éviter un léger phénomène de lixiviation du matériau. Les concentrations en alcalins correspondent aux concentrations en ions sodium et potassium dans l'eau interstitielle du ciment à T et P ambiantes.

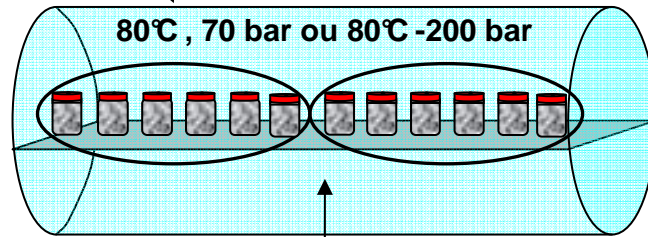
Gâchage



20°C
P_{atm}
t = 25-30
minutes

Prise

Cellule HT-HP



Eau ayant une
composition proche de
la solution interstitielle

80°C-70 bar et
80°C-200 bar
t = 16 heures

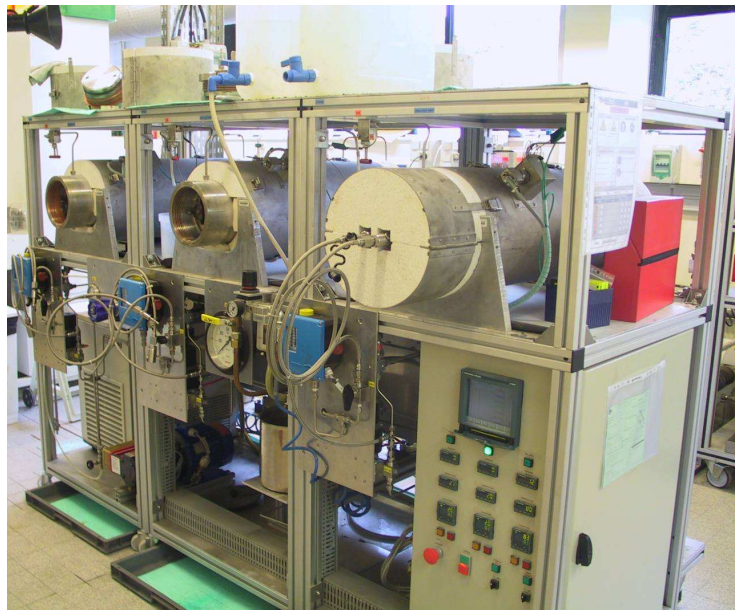


Figure 2.1 – Schéma de principe et photographie des cellules utilisées pour réaliser la prise des pâtes de ciment

2.1.3 Conditions de maturation des pâtes de ciment

Les conditions de maturations à 80°C et 70 bar sont les mêmes pour les pâtes de ciment et pour les CHP. Nous détaillons ici le protocole de maturation pour des pâtes de ciment. Un des objectifs de cette étude est de prendre en compte les conditions de l'environnement proche de l'annulaire cimenté pour les reproduire, aussi fidèlement que possible, lors de la phase de maturation du matériau. La coupe transversale d'un puits de forage (Figure 2.2) montre clairement qu'il existe deux interfaces pour l'annulaire cimenté qui est placé entre la formation géologique et le casing. La première concerne l'interface ciment-roche. En effet, une partie de la gaine cimentée peut être altérée immédiatement par des eaux agressives contenues dans les formations géologiques traversées par le puits car il se crée un déséquilibre entre la solution interstitielle du ciment et les eaux de formation : il y a donc échange de matière lors de la maturation.

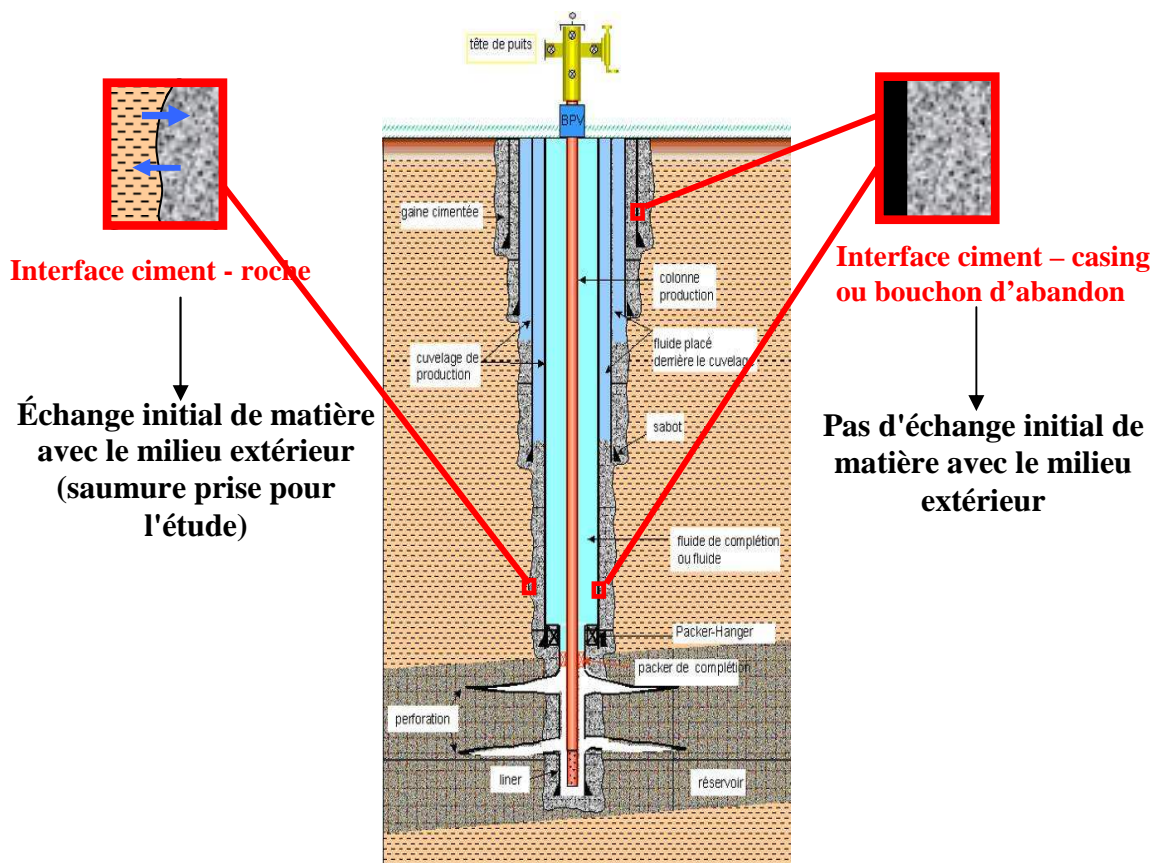


Figure 2.2 – Schéma représentant les interfaces ciment-casing et ciment-roche dans un puits

Cette altération va donc survenir dès la mise en place du ciment dans l'annulaire et *a fortiori* dès la période de maturation de cette pâte de ciment. La seconde partie de la gaine de ciment se trouve uniquement en contact avec le casing (interface ciment-casing) : elle est

donc, dans un premier temps, protégée des fluides agressifs contenus dans les roches et aucun échange de matière avec le milieu naturel n'a lieu lors de la maturation. Cette condition de maturation peut également être attribuée au bouchon d'abandon d'un puits. Les conditions aux limites évoquées ci-dessus pour la pâte de ciment dans le puits ont été reproduites en laboratoire. Sur ce principe, après la période initiale de cure de 16 heures, deux modes de maturation ont été mis en œuvre durant 30 jours à 80°C et 70 bar. Le protocole de maturation à 80°C et 200 bar pour les pâtes de ciment diffère de ce premier, il est détaillé par la suite.

2.1.4 Echantillons « sans échange »

Une partie des éprouvettes de pâtes de ciment durcies et toujours contenues dans les flacons en polyéthylène, est directement répartie dans des cellules dans lesquelles une petite quantité d'eau saturée en Ca(OH)_2 , NaOH et KOH est versée au fond afin d'avoir une saturation en vapeur d'eau, sans pour autant qu'il y ait un contact entre le fluide et le matériau, ni échange de matière (Figure 2.3). C'est également pour cela que les pâtes de ciment restent dans les flacons en polyéthylène, pour ne pas subir d'altération durant la phase de maturation.

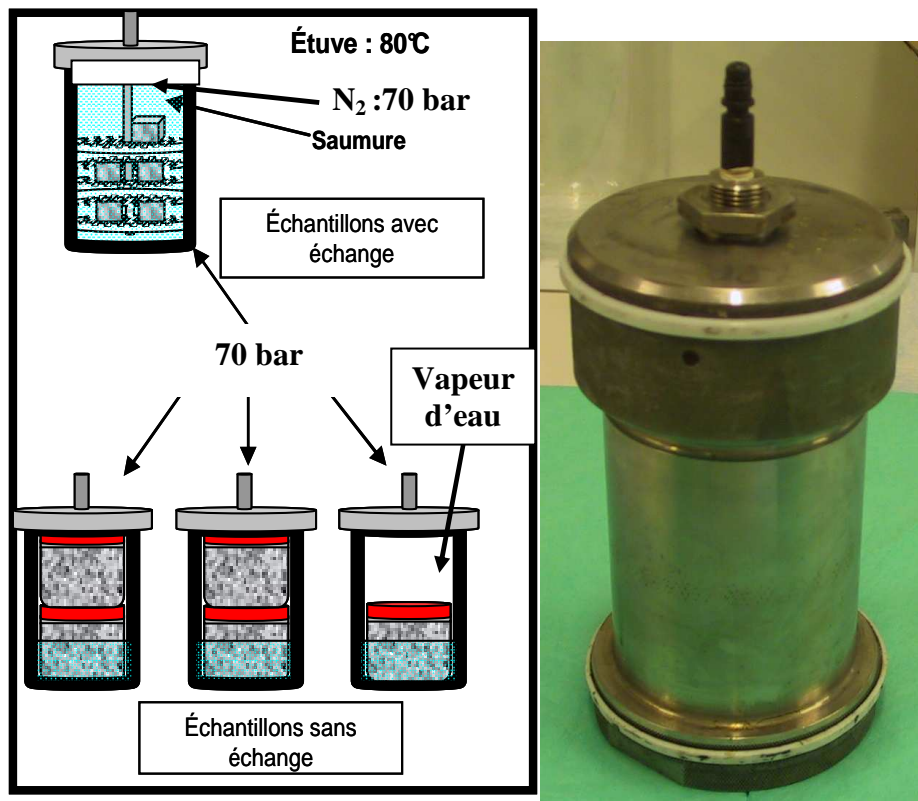


Figure 2.3 – Schéma de mise à maturation des éprouvettes de pâtes de ciment et photographie d'une cellule de maturation

Les échantillons sont donc maturés sous condition de vapeur d'eau saturante, qui doit éviter des pertes d'eau des échantillons. Une ligne d'azote haute pression est reliée à chaque cellule pour chasser dans un premier temps le CO₂ restant dans chacune d'elles. Cette ligne de gaz sert ensuite à imposer 70 bar de pression dans les cellules. L'étanchéité de ces cellules est vérifiée avant, pendant et à la fin de la phase de maturation (30 jours). Ces échantillons (nommés « sans échange » par la suite) représentent le ciment en contact avec le casing le long du puits, qui n'est donc pas en contact avec la saumure de manière immédiate. Ces échantillons ne sont pas mis en contact avec un matériau en acier similaire à un casing. Ils représentent également le bouchon de ciment mis en place dans la colonne de production après l'abandon d'un puits, lorsqu'il n'est plus rentable d'exploiter les hydrocarbures contenus dans les réservoirs, ou lorsqu'il n'est plus productif.

2.1.5 Echantillons « avec échange »

Après la prise initiale de 16 heures, l'autre partie des échantillons a été découpée en cubes de 20 mm de côté, à l'aide d'une scie à fil sous éthanol. L'éthanol permet de s'affranchir du lessivage de calcium durant la découpe. Cinq cubes sont placés dans le même type de cellules utilisées pour la maturation des échantillons « sans échange ». Les cubes sont disposés sur des disques en Teflon® rainurés comme le montrent la figure 2.4. Deux cent millilitres de saumure sont ajoutés pour permettre de recouvrir les cubes de ciment. Le rapport entre le volume d'eau dans la cellule et le volume de pâte de ciment est donc de 5. La pression de 70 bar est appliquée à l'aide d'une ligne d'azote haute pression, puis la cellule est placée dans l'étuve à 80°C durant 30 jours (Figure 2.3). Ce mode de maturation reproduit ainsi ce qu'il se passe à l'interface ciment-roche (échantillons appelés « avec échange » par la suite).

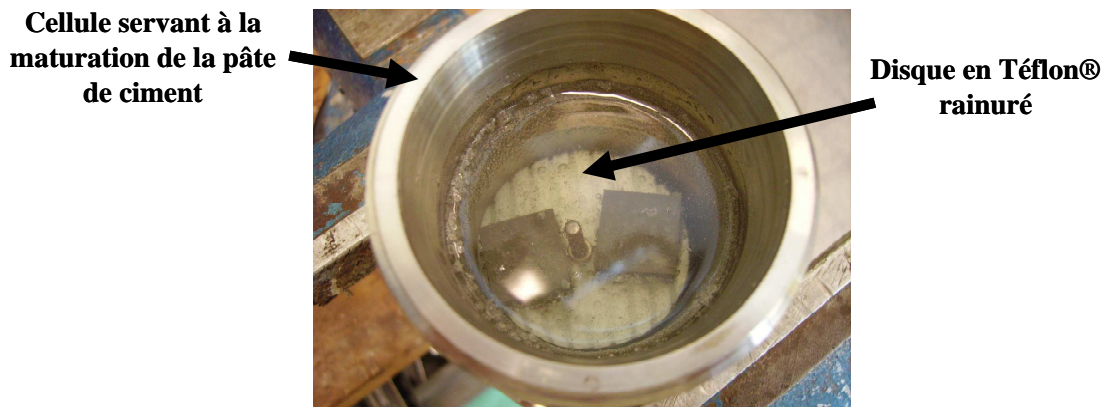


Figure 2.4 – Photographie d'une cellule servant à la maturation des pâtes de ciment (ici pour les échantillons « avec échange ») à 80°C et 70 bar

➤ La saumure – caractéristiques et fabrication

Cette saumure utilisée lors des travaux de Le Saoût et al. [SAO,06a et SAO,06b] visait à étudier le vieillissement en conditions statiques sous température et pression de pâtes de ciment et de CHP, en renouvelant la saumure tous les mois.

Dans le cadre d'une continuité avec les travaux engagés à l'IFP, nous avons donc voulu reconstituer la saumure utilisée par Le Saoût et al. Le fluide utilisé pour les tests de vieillissement était une eau minérale commerciale, à laquelle du sel (NaCl) était ajouté. La chlorinité de cette saumure reste modeste (13 g/L, la salinité est quant à elle de 20 g/L). Cette faible salinité permet ainsi de s'affranchir de problèmes d'obturation des lignes d'alimentation durant des essais de lixiviation à cause de précipitations, et est compatible avec l'acier utilisé pour la fabrication de la cellule de lixiviation. De plus cette saumure contient des bicarbonates, des sulfates et son pH est de 7,7. La composition donnée sur l'étiquetage (sauf pour Na^+ et Cl^-) était la suivante (tableau 2.4) :

Espèces	Concentration
Ca^{2+}	4.1 mmolal
Cl^-	376 mmolal
HCO_3^-	6.4 mmolal
K^+	33.5 mmolal
Mg^{2+}	1.5 mmolal
Na^+	343 mmolal
SO_4^{2-}	2.3 mmolal

Tableau 2.4 – Composition de la saumure prise dans les études de Le Saoût et al.

Dans le présent travail, nous avons décidé de reconstituer la saumure en calculant la quantité de sels adéquate pour un litre d'eau en utilisant les sels suivants : NaCl, NaHCO_3 , KCl, MgSO_4 et CaCl_2 . Les concentrations utilisées (tableau 2.5) ont conduit aux équilibres décrits dans le tableau 2.6, calculés par le logiciel géochimique CHESS.

Espèces	Concentration
NaCl	19.26 g/l
NaHCO ₃	0,47 g/l
KCl	2,45 g/l
MgSO ₄	0,22 g/l
CaCl ₂	0,36 g/l

Tableau 2.5 – Quantités respectives des sels utilisés pour reconstituer la saumure

Espèces	Concentration (mmolal)
Ca ²⁺	3,3
Cl ⁻	377,4
HCO ₃ ⁻	5,7
K ⁺	33,6
Mg ²⁺	1,8
Na ⁺	342,9
SO ₄ ²⁻	1,8

Tableau 2.6 – Composition de la saumure après mise à l'équilibre des sels avec 1 litre d'eau, calculée par CHESS

Ces concentrations varient légèrement par rapport aux données fournies sur la saumure par Le Saoût et al., mais ce sont les valeurs du tableau 2.6 qui seront prises comme paramètres dans les fichiers d'entrée HYTEC pour les simulations (chapitre 4).

Le tableau 2.7 montre que la composition chimique de la saumure retenue possède une certaine représentativité vis-à-vis d'eaux de formation géologiques, comme celles du bassin de Paris [FON,93], d'eaux issues des champs pétroliers de Norvège [EGE,89] ou encore du bassin de Baza en Espagne [HID,01].

Il faut noter que dans la saumure, les quantités en potassium sont élevées. En prenant en compte la présence des autres éléments constitutifs de cette solution, on pourrait supposer qu'elle est en équilibre avec une roche de type marno-calcaire. L'apport de potassium serait d'origine exogène (par des jeux de failles par exemple) et proviendrait de formations potassiques (*e.g.* sylvinite) telles que celles trouvées dans le bassin potassique d'Alsace.

Localisation	Salinité (g/L)	Concentrations (mg/L et mmolal)						
		Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
Saumure de l'étude	20	7698	13075	130	341	1285	44	175
		342	377	3.3	5.7	33.6	1.8	1.8
Bassin de Paris [FON,93]	9,5	3001	5402	380	52	48	120	216
	9,5	3000	5341	381	53	46	120	242
	4,1	1151	1622	180	66	30	40	677
	4,1	1201	1722	150	66	28	40	480
	10,7	3351	5734	452	55	50	120	672
	11	3401	5934	479	54	50	120	674
	12,3	3751	6721	591	52	60	140	661
	6,1	1950	3057	110	60	34	64	210
	32,7	10399	18816	1601	51	130	320	1152
	23,8	7251	12958	1139	52	100	240	1756
	32,3	10108	18461	1621	51	126	321	1229
Norvège [EGE,89]	83,3	25437	50537	4982	325	182	594	—
	60	20963	36004	1478	388	103	171	9
	34,1	12398	20310	558	404	66	43	104
Espagne [HID,01]	—	25	57	512	351	7	322	2474
	—	112	189	609	275	15	375	2641
	—	172	291	480	275	18	300	2142
	—	172	227	477	259	13	220	1745
	—	103	159	640	190	13	217	2100
	—	132	102	436	198	9	122	1364

Tableau 2.7 – Compositions chimiques (en mg/L et mmolal) d'eaux de formation d'aquifères et de la saumure reconstituée

2.1.6 Cas particulier de la maturation des échantillons à 80°C et 200 bar

Dans le cadre des essais de lixiviation à 80°C et 200 bar, il a fallu maturer les deux types d'échantillons dans ces mêmes conditions.

Pour les échantillons « sans échange », ils sont restés un mois à 80°C et 200 bar dans les grandes cellules utilisées pour le durcissement et présentées dans la figure 2.1, selon le même protocole de remplissage de cellule expliqué dans le paragraphe 2.1.2, car les petites cellules utilisées pour les maturations à 80°C et 70 bar ne pouvaient pas être pressurisées au-delà de 130 bar.

Pour les échantillons « avec échange », les 5 cubes ont été placés dans un flacon en polyéthylène Haute Densité (PEHD) rempli complètement de saumure. Remplir entièrement ce dernier a permis d'obtenir le même rapport surface/volume (qui est de 5) que pour les maturations à 80°C et 70 bar. Ce flacon, hermétiquement fermé et entouré de parafilm, a ensuite été placé dans le même type de grande cellule (figure 2.1), elle-même remplie de saumure. La pression (qui est identique dans la cellule et dans le flacon) a été induite par injection d'azote.

La maturation a été effectuée sur une période de 30 jours pour les deux types d'échantillons avant de les lixivier dans les mêmes conditions.

2.2 Mode opératoire de lixiviation des pâtes de ciment en température et sous pression atmosphérique

Après maturation, les échantillons maturés « sans échange » encore contenus dans les flacons en polyéthylène, sont découpés à l'éthanol en cubes de 20 mm de côté (cette taille reproduit l'épaisseur moyenne d'un annulaire cimenté en fond de puits), tandis que les échantillons maturés dans la saumure (« avec échange ») sont directement mis dans le dispositif prévu pour les essais de lixiviation **puisque leur découpe a été effectuée avant la maturation**. Ces deux types d'échantillons sont donc traités de manière différente avant la phase de lixiviation. Le principe de lixiviation est le même pour les deux types d'échantillons.

Les cubes de pâtes de ciment "avec" et "sans" échange sont lixiviés dans deux flacons différents de 4 litres en Polyéthylène de Haute Densité (PEHD). Trois cubes sont placés sur des grilles circulaires en inox, maintenues sur un trépied (figure 2.5).



Figure 2.5– Photographie du trépied servant à maintenir les cubes de pâtes de ciment lors des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique

Les flacons sont remplis de la saumure (composition donnée dans le tableau 2.6), nous avons donc une surface cimentaire de 72 cm² pour 4000 cm³ de solution dans chaque flacon, donnant un rapport surface/volume de 1,8. Le tout est placé dans une étuve à 80°C. La

saumure est renouvelée à un débit de 0,5 litre par jour à l'aide d'une pompe péristaltique prélevant cette solution dans un bidon d'alimentation de 10 litres. Ce débit a été choisi car le volume initial de solution lixiviante dans les flacons est élevé par rapport à celui des échantillons de pâtes de ciment. Une ligne d'azote basse pression nous permet de faire buller ce gaz dans le bidon d'alimentation afin de réduire un apport additionnel de carbonates par le milieu extérieur. Deux bidons sont installés en bout de ligne pour récupérer les lixiviats issus des flacons contenant les échantillons « avec » et « sans » échange comme l'illustre la figure 2.6.

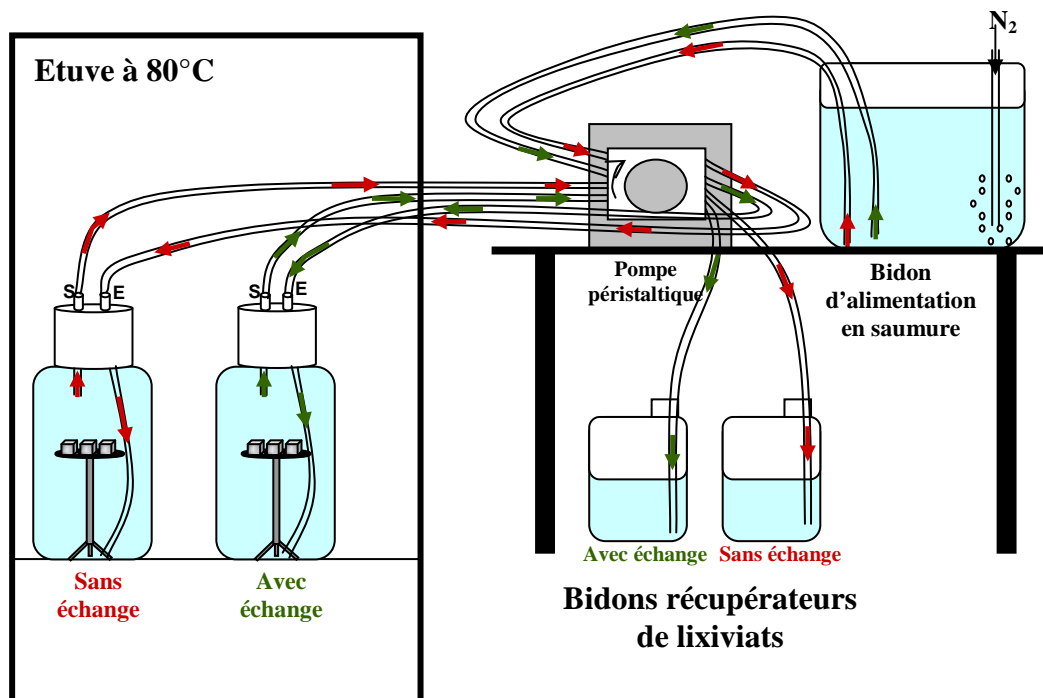


Figure 2.6 – Schéma du dispositif de lixiviation des pâtes de ciment à 80°C et pression atmosphérique

Les expériences de lixiviation ont duré un et trois mois et ont été réalisées sur les pâtes de ciment maturées à 80°C et 70 bar. Les lixiviats sont prélevés et le pH est mesuré tous les jours dans un premier temps (durant trois semaines environ), puis deux fois par semaine durant le reste du temps de l'expérience. Les échantillons de lixiviats sont conservés à chaque prélèvement. Lorsque les bidons récupérateurs sont pleins, la quantité d'eau est mesurée pour un contrôle du débit moyen et le pH est mesuré.

2.3 Protocole expérimental de lixiviation en température et pression

Dans cette partie, nous décrirons le principe et le fonctionnement du dispositif expérimental original. La cellule « HP-HT » développée à l'IFP permet en effet d'effectuer des tests de lixiviation sur des monolithes de pâtes de ciment en température et pression contrôlées.

2.3.1 Principe du montage expérimental

Le montage représenté dans la figure 2.7 permet d'étudier l'altération des matériaux de cimentation en pression et température en contact avec des fluides agressifs. Des monolithes (cubes, cylindres etc.) sont placés dans un ensemble spécifique de six paniers, lui-même descendu dans la cellule HP-HT de lixiviation.

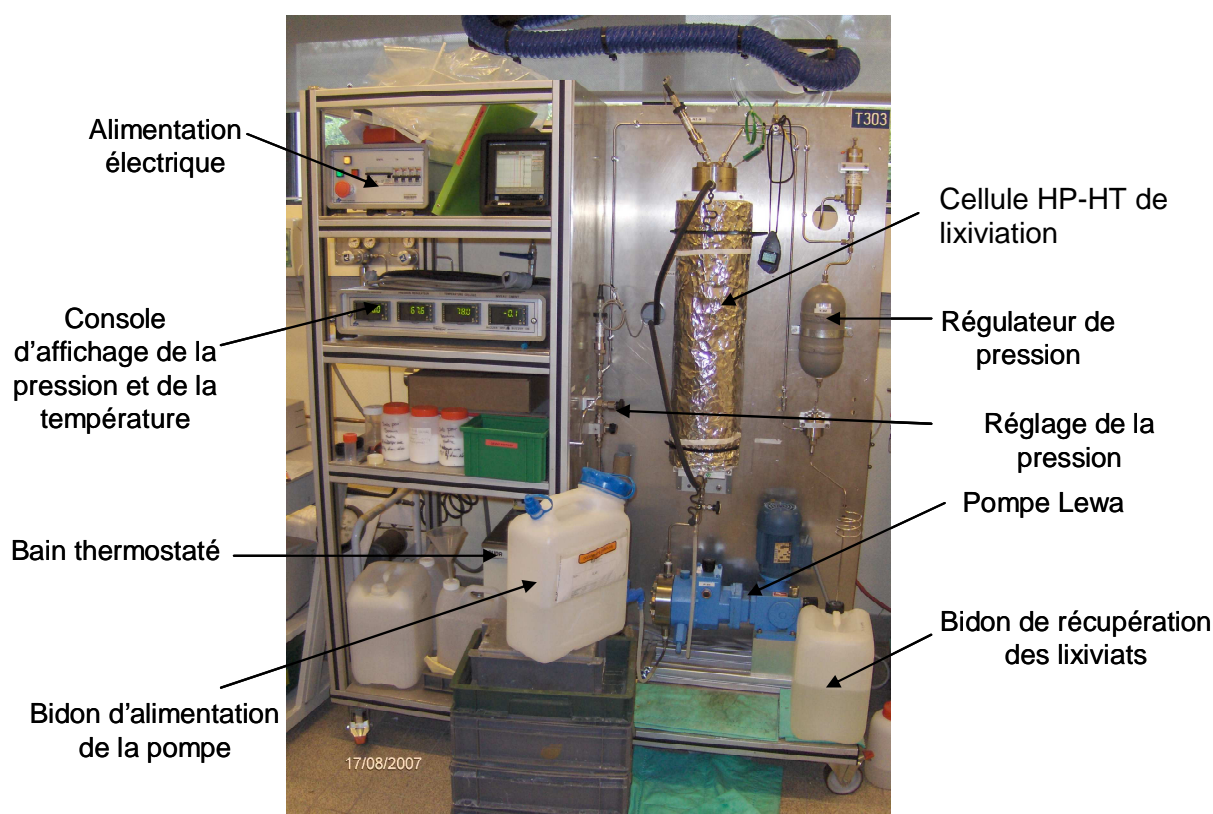


Figure 2.7 – Photo du montage expérimental de lixiviation en température et pression

Dans cette cellule va circuler un fluide agressif qui va lixivier le matériau à une température et une pression définies. Le lixiviat est récupéré en sortie, ce qui va permettre

d'établir un suivi par mesure du pH et par l'analyse des éléments chimiques. Les monolithes de ciment, quant à eux, seront analysés après lixiviation par différentes techniques de caractérisations chimiques et physiques (ATG, porosité par intrusion de mercure, MEB, RMN, DRX etc.).

2.3.2 Conception et dimensionnement de la cellule et définition des essais

Nous avons utilisé HYTEC qui est un code numérique simulant le transport réactif (son principe est détaillé dans le chapitre 4), pour modéliser la dégradation des matériaux cimentaires, soumis à des tests de lixiviation. Ce logiciel a également été utilisé pour la définition des conditions expérimentales des essais de lixiviation utilisant la cellule HT-HP. Les modélisations présentées dans cette partie ont été effectuées en 2D à l'aide d'une première base de données thermodynamiques ne contenant pas tous les hydrates. Cette dernière est toutefois suffisante puisque seule la portlandite est considérée. Par la suite, une base de données adaptée à la lixiviation de pâtes de ciment à haute température a été spécifiquement développée pour réaliser les simulations présentées dans le chapitre 4.

➤ Mise en place des échantillons dans la cellule haute température et haute pression

Le laboratoire « ciment » de l'IFP a fabriqué une colonne en inox sur laquelle ont été fixés six paniers par des microsoudures : ces derniers peuvent accueillir chacun un échantillon (figure 2.8) tout en les maintenant en place lors de l'essai de lixiviation. Les simulations ont permis d'optimiser la position et le nombre des échantillons. En effet, les échantillons étant placés les uns au-dessus des autres, la composition de la solution lixiviante s'enrichit progressivement conduisant ainsi à des conditions de lixiviation différentes.

Les simulations effectuées ont été réalisées en 2D pour être représentatives de la géométrie exacte de la cellule (Figure 2-8).

- Dimensions de la cellule - hauteur d'eau utile aux simulations : 575 mm ; diamètre : 38,5 mm
- Dimension de la colonne de paniers - diamètre externe : 36 mm ; diamètre interne : 33 mm ; hauteur : 590 mm. Les paniers sont espacés de 100 mm (figure 2.8).

La pâte de ciment a été simplifiée en considérant qu'elle contient uniquement de la **portlandite**. Les flux ioniques (Ca^{2+} principalement) calculés en sortie de la cellule permettent de différencier les différentes positions pour les échantillons.

Le nombre des échantillons a été fixé en fonction des besoins pour réaliser les analyses après l'expérience : 3 échantillons sont nécessaires et seront donc placés dans la cellule.

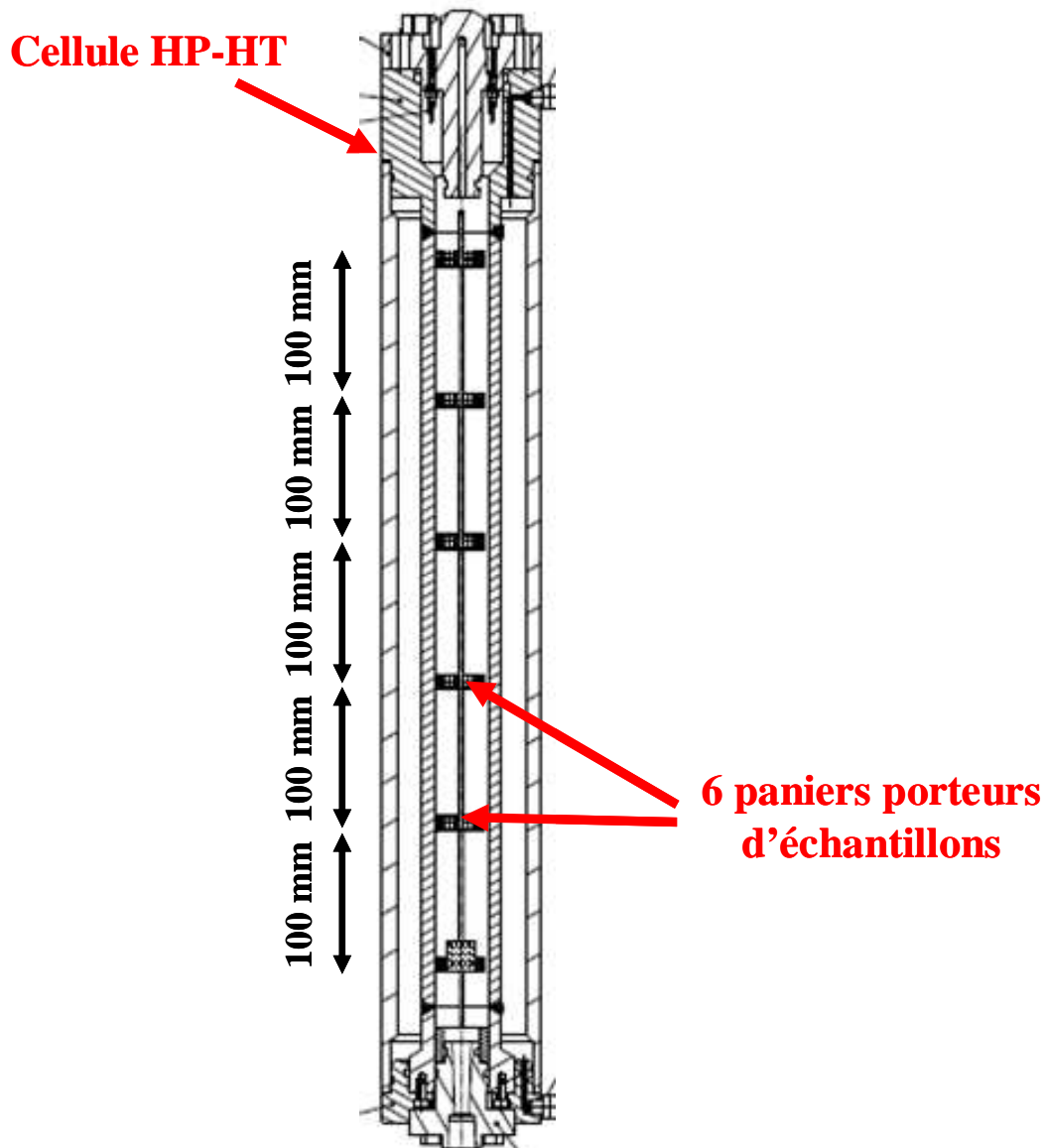


Figure 2.8 – Schéma représentant la cellule avec la colonne de paniers dans la cellule de lixiviation

Les échantillons modélisés (cubes $20 \times 20 \times 20$ mm) peuvent être placés au sein de la cellule aux emplacements suivants (Figure 2.9) :

	x ; y	dimensions
Echantillon 1 : coordonnées -	19,5 ; 35	20 ; 20 mm
Echantillon 2 : coordonnées -	19,5 ; 135	20 ; 20 mm
Echantillon 3 : coordonnées -	19,5 ; 235	20 ; 20 mm
Echantillon 4 : coordonnées -	19,5 ; 335	20 ; 20 mm
Echantillon 5 : coordonnées -	19,5 ; 435	20 ; 20 mm
Echantillon 6 : coordonnées -	19,5 ; 535	20 ; 20 mm

La simulation a en outre nécessité de définir :

- Les coordonnées du segment d'entrée de la saumure dans la cellule :

0 ; 0 38,5 ; 0 mm

- Les coordonnées du segment de sortie de la saumure dans la cellule :

0 ; 575 38,5 ; 575 mm

- Le flux en sortie de cellule :

Géométrie - Rectangle 19,5 ; 572 38,5 ; 2 mm

Coordonnées du segment de flux en sortie : 0 ; 570 38,5 ; 570 mm

Les différentes configurations des échantillons dans la cellule pour les simulations sont présentées sur le schéma ci-dessous (figure 2.10). Ces configurations ont été choisies afin de minimiser l'impact du relargage des échantillons inférieurs sur ceux positionnés au-dessus.

Pour ces modélisations, la pâte de ciment est assimilée à de la portlandite pure (21.471 molal). Le débit a été fixé à 3 litres par jour, qui correspond au débit minimum pour lequel la pompe délivre un débit stable (voir paragraphe 2.3.3). La figure 2.11 montre les quantités de calcium en sortie de cellule en fonction de l'emplacement des trois échantillons dans la cellule.

Si l'on compare A et B ainsi que C et D, on constate que plus les échantillons sont bas dans la cellule, plus ils interagissent entre eux et donc moins la solution lixivie les cubes supérieurs, réduisant ainsi la quantité cumulée de Ca relarguée. En comparant B et D, on observe une interaction plus marquée des cubes inférieurs sur les cubes supérieurs quand ces derniers sont plus proches. Finalement lorsque l'on compare l'effet d'une position plus élevée par rapport à un écartement plus grand des cubes (B et C), un écartement plus grand sur une plus grande hauteur minimise au maximum les interactions entre les cubes (cas B) mais ceci

maximise les différences de lixiviation entre les cubes : les cubes plus bas dans la cellule seront plus lixiviés. Ainsi, la position C a été choisie plutôt que la position B afin d’avoir des cubes les moins différemment lixiviés puisque ces derniers seront utilisés pour faire des analyses complémentaires.

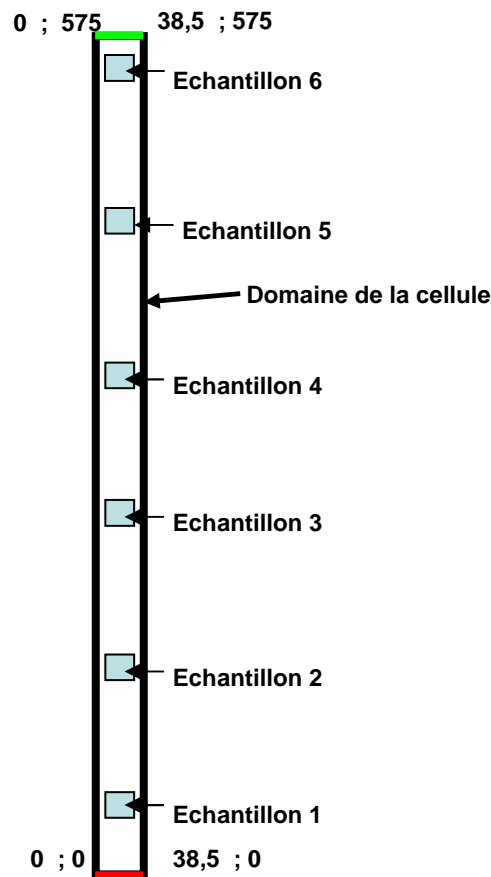


Figure 2.9 – Schéma représentant les limites du domaine « cellule », et les conditions aux limites (entrée en trait rouge, sortie en trait vert)

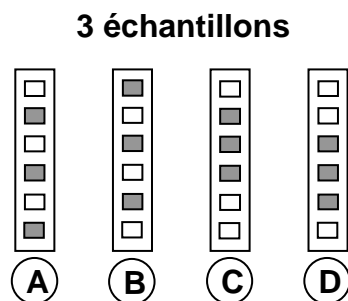


Figure 2.10 – Schéma représentant les simulations possibles en fonction de la position des échantillons dans la cellule

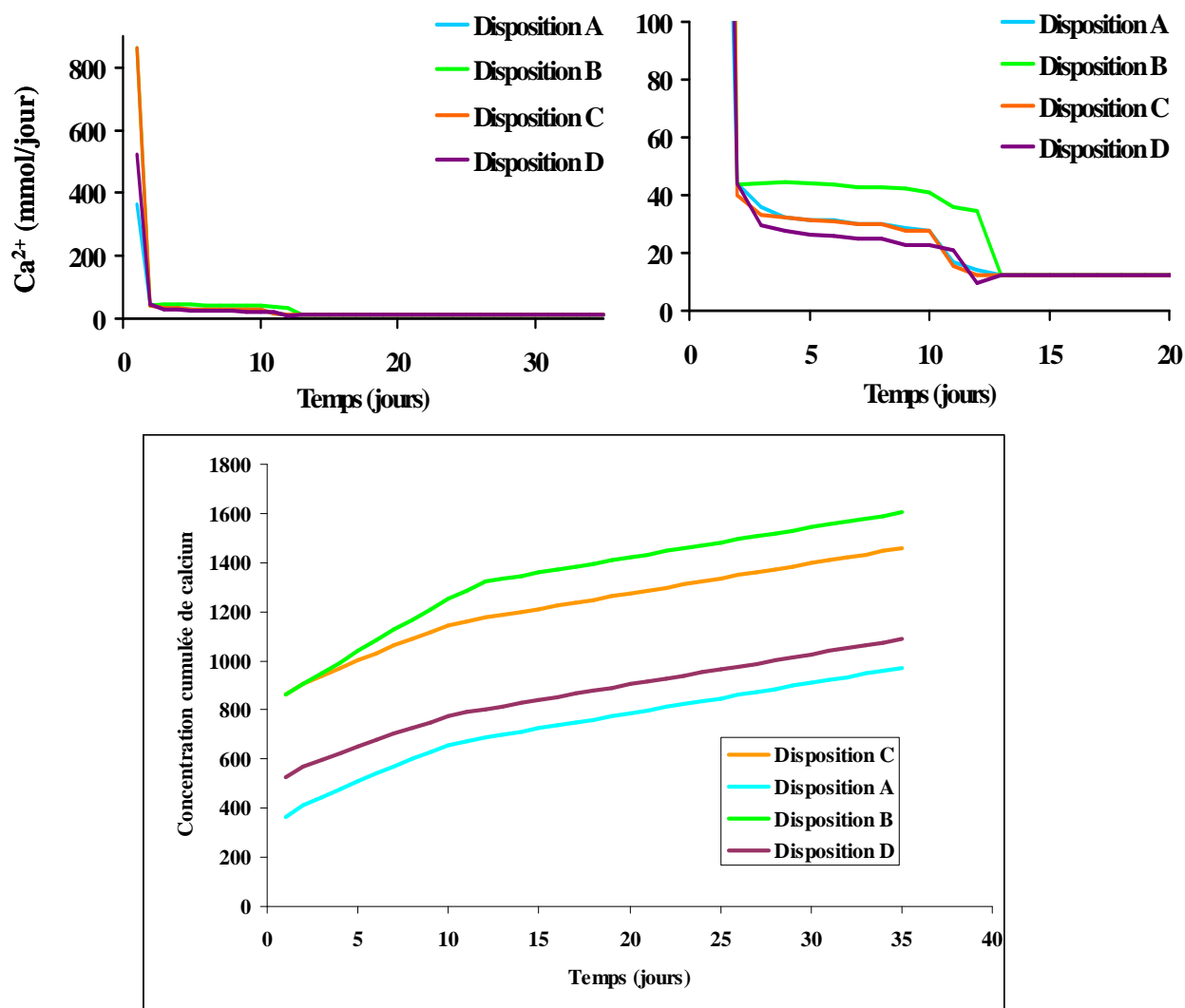


Figure 2.11 – Graphe représentant les flux de calcium en mmol à la sortie de cellule en fonction de la position des trois échantillons dans la cellule. Haut : concentrations instantanées (dont un zoom à droite) – Bas : concentrations cumulées

La figure 2.12 montre le résultat d'une simulation 2D qui indique néanmoins que le cube le plus bas sera effectivement plus rapidement lixivié que les deux cubes supérieurs. Ainsi, il a été décidé de faire des observations de microstructure sur tous les cubes afin de déterminer si des différences marquées de lixiviation existeraient. Dans l'affirmative, les cubes seront étudiés séparément.

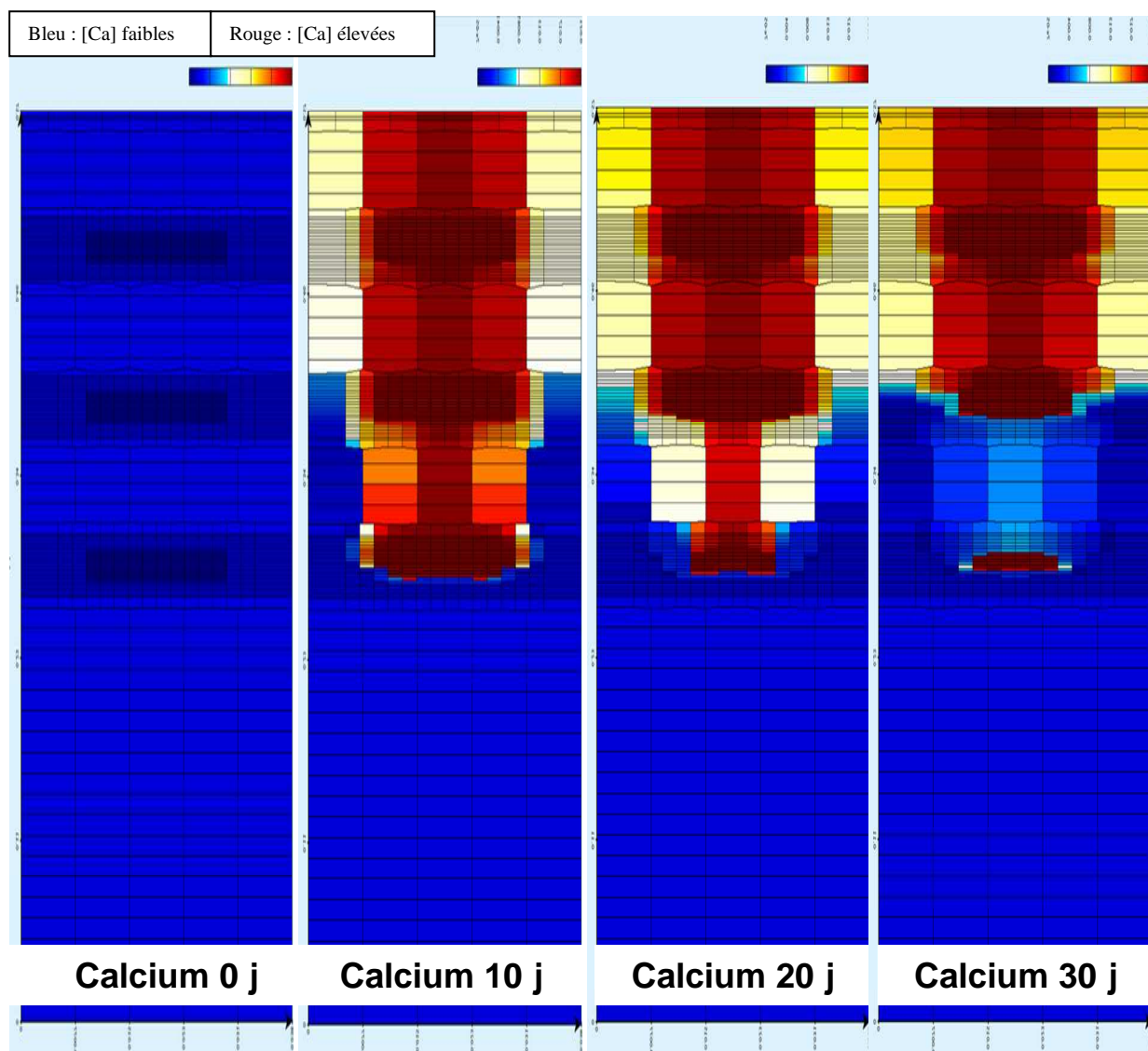


Figure 2.12 – Simulation en 2D à 30 jours de la composition en calcium de la solution agressive lors de la lixiviation de pastilles de portlandite en position C (échelle de couleur : augmentation de la concentration en calcium en passant du bleu foncé au rouge foncé)

2.3.3 Mode opératoire

➤ Réglage de la pression : le régulateur

- Le régulateur est en partie rempli d'azote. La pression imposée (un peu en deçà de la pression d'expérience) dans la bouteille tampon pilote l'ouverture de la vanne qui régule la

pression dans la cellule de lixiviation (figure 2.13). La précision du régulateur de pression est de 1 bar.

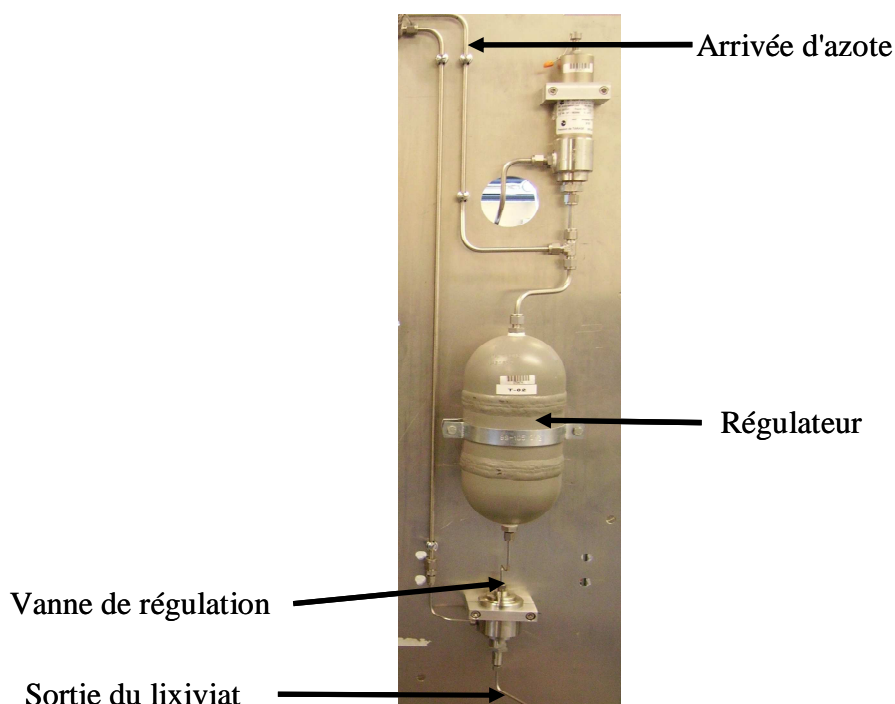


Figure 2.13 – Régulateur de pression au sein de la cellule

➤ **Réglage de la température**

La cellule est chauffée grâce à un fluide (de l'eau ou de l'huile) qui circule autour de la cellule. Le chauffage ainsi que la circulation du fluide sont assurés par un bain thermostaté de marque Lauda (figure 2.14). La température d'expérience souhaitée est réglée grâce à cet appareil. La température du fluide autour de la cellule est mesurée à l'aide du thermocouple (figure 2.15) situé à la sortie du bouchon de la cellule.



Figure 2.14 – Bain thermostaté

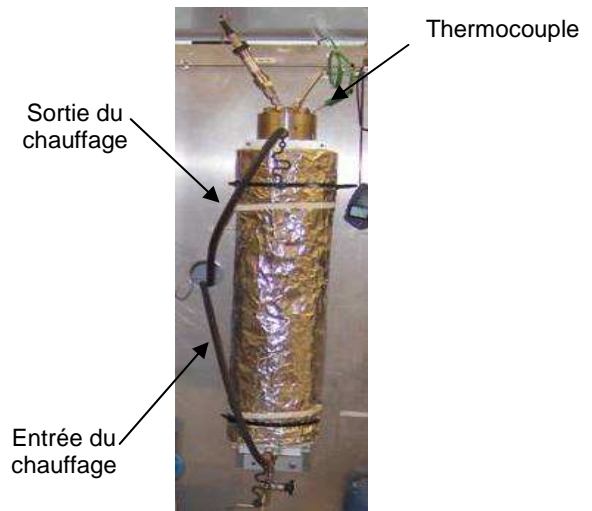


Figure 2.15 – Thermocouple

Il y a une différence entre la température affichée sur le thermostat et la mesure de la température au sein de la cellule, car il y a des pertes dans le circuit de chauffage (environ 6°C). La température est donc calibrée en fonction de cette variation.

➤ Réglage du débit

Pour assurer la circulation du fluide, nous avons utilisé une pompe volumétrique de marque Lewa qui fonctionne jusqu'à des pressions de 300 bar. Le réglage du débit s'effectue à l'aide d'une molette située sur le côté de la pompe Lewa (figure 2.16).

Le débit n'est pas affiché sur la pompe : il est fixé en fonction de la valeur imposée de la course d'un vernier. La course maximale est de 10 mm, la course minimale est de 1,5 mm. En effectuant plusieurs mesures de débit pour différentes positions du vernier, il a été possible de tracer une courbe d'étalonnage donnant le débit délivré par la pompe en fonction de la course du vernier imposée (figure 2.17).

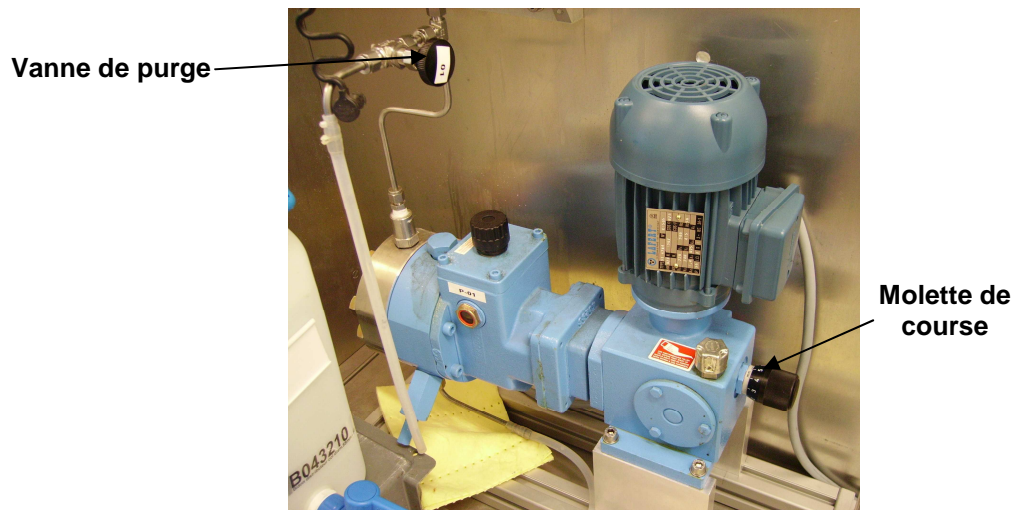


Figure 2.16 – Pompe Lewa

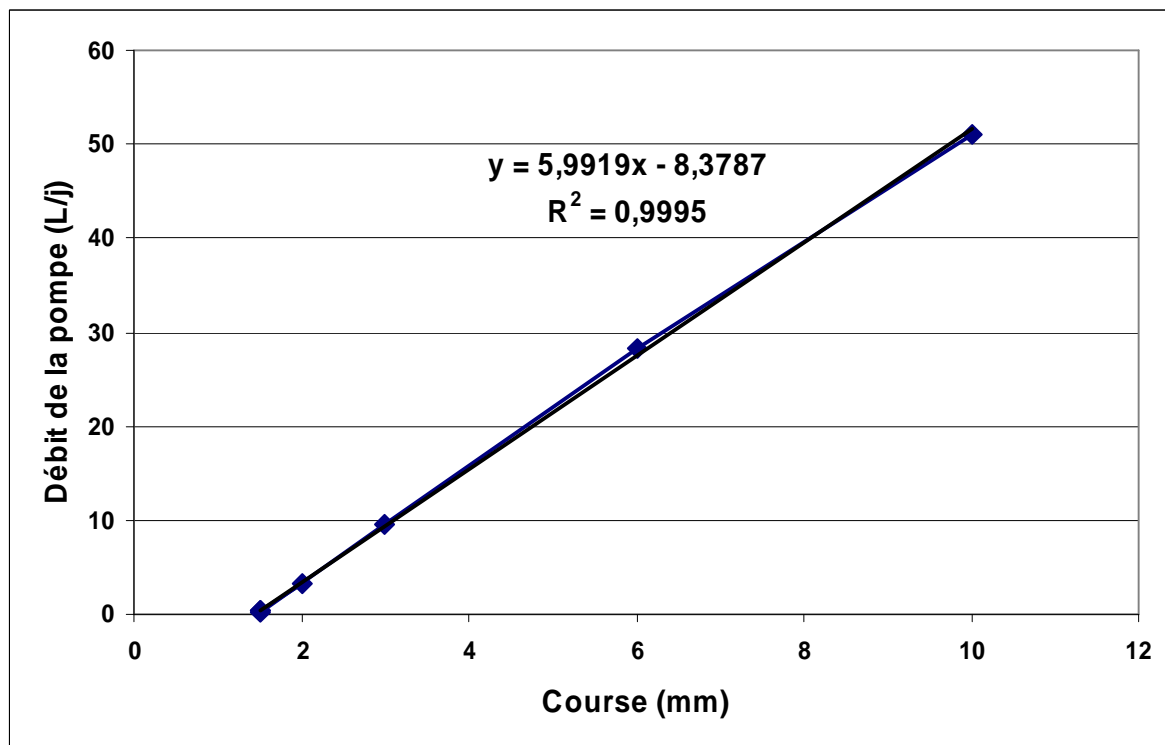


Figure 2.17 – Débit délivré par la pompe Lewa en fonction de la course imposée

Cependant, en deçà de 3 litres par jour, la pompe délivre un débit plus aléatoire, moins précis. C'est donc ce débit minimal qui a été adopté pour les essais de lixiviation.

2.3.4 Mise en œuvre d'un essai de lixiviation

➤ Montage de la cellule et lancement d'un essai de lixiviation

Le panier porte-échantillons est introduit dans la cellule après avoir mis en place les monolithes de pâtes de ciment.

La vanne de purge est refermée afin de remplir, jusqu'en haut du panier, la cellule avec le fluide utilisé pour les essais de lixiviation.

Le bouchon de la cellule est remis en place, puis les capteurs de température et de pression sont connectés afin de contrôler et enregistrer ces paramètres durant les essais.

Le bidon alimentant la cellule en fluide (saumure dans notre cas) est connecté à celle-ci en rouvrant la vanne de purge située au bas de la cellule.

Lorsque la cellule est remplie, la pression de la cellule augmente suite au pompage d'azote et atteint la valeur désirée en réglant correctement le régulateur de pression. Lorsque la pression dans la cellule dépasse la valeur fixée, le pointeau du régulateur s'ouvre pour laisser sortir le lixiviat.

2.4 Conclusions

Ce chapitre a présenté la préparation des échantillons ainsi que les différents modes de maturation afin de reproduire deux conditions aux limites différentes dans le puits :

- Une partie de l'annulaire est uniquement en contact avec le tubage en acier (ou casing), elle correspond à la maturation « sans échange »,
- Une autre partie est en contact avec les roches de formation contenant potentiellement des eaux agressives, elle correspond à la maturation « avec échange »

Le tableau 2.8 récapitule la séquence de prise et de maturation avec les cycles de température et de pression associés. Il est à noter que le palier de température est atteint après 4 heures et donc un peu après la fin de la période d'induction. Le palier de pression, quant à lui, est atteint systématiquement plus rapidement.

Ensuite, deux dispositifs de lixiviation ont été développés, dont un dispositif innovant permettant d'effectuer des essais de lixiviation en température et en pression. La définition des essais pour le second dispositif a été optimisée grâce à des simulations de dégradation au sein de la cellule. Les simulations ont permis de prendre certaines décisions, comme le positionnement des monolithes de pâtes de ciment. La fréquence de prélèvement des lixiviats en sortie de cellule a pu également être définie. En effet, les simulations indiquent des flux de calcium plus élevés lors des trois premiers jours, qui se stabilisent par la suite. Les prélèvements seront donc plus fréquents en début d'essais et pourront être par la suite plus espacés dans le temps.

	Prise (16 heures)	Maturation (1 mois)
Conditions	80°C-70 bar	80°C-70 bar
Rampe de température	0,33°C/min	0,5°C/min
Rampe de pression	14 bar/min	70 bar/min

	Prise (16 heures)	Maturation (1 mois)
Conditions	80°C-200 bar	80°C-200 bar
Rampe de température	0,33°C/min	0,33°C/min
Rampe de pression	14 bar/min	14 bar/min

Tableau 2.8 – Rampes de montée en température et en pression durant la phase de prise et de maturation des pâtes de ciment

Chapitre 3 : Résultats des expériences de maturation et de lixiviation

3.1 Introduction

Ce chapitre présente en premier lieu l'influence du mode de maturation sur le comportement des matériaux étudiés (pâte de ciment et ciment haute performance) lors des essais de lixiviation en température et pression atmosphérique. Puis les résultats des tests de lixiviation sur une pâte de ciment ($E/C = 0,44$) à $80^{\circ}\text{C}-P_{\text{atm}}$, à $80^{\circ}\text{C}-70$ bar et $80^{\circ}\text{C}-200$ bar seront ensuite présentés en fonction du mode de maturation initial afin d'estimer l'effet de la pression. Les résultats de lixiviation d'une formulation de Ciment Haute Performance à 80°C et 70 bar seront également présentés afin de mettre en évidence l'importance d'une formulation plus élaborée, conduisant à une meilleure microstructure, sur la tenue d'une gaine cimentée.

Les analyses chimiques, minéralogiques et physiques sur les pâtes de ciment saines et dégradées ont été effectuées par le biais de différentes techniques (MEB-EDS, ATG, DRX, RMN, porosimétrie au mercure) qui sont présentées en détail dans l'annexe 2. En effet, la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence des phases cristallisées au sein du matériau. L'analyse thermique permet de déterminer les quantités de certaines phases hydratées comme la portlandite ainsi que les carbonates susceptibles de se former comme la calcite. La RMN du silicium et de l'aluminium est un complément indispensable pour connaître la répartition de ces éléments dans les différentes phases, comme les C-S-H ou l'AFm, qui ne sont pas forcément bien identifiées par les techniques précédentes. La porosimétrie d'intrusion au mercure nous donnera la porosité totale et la distribution poreuse du matériau avant et après lixiviation. Toutes ces analyses permettront aussi de déterminer la composition initiale de la pâte de ciment et sa porosité qui seront prises en compte pour les simulations, mais également de caractériser le matériau après lixiviation.

3.2 Caractérisation des pâtes de ciment après maturation sans échange et avec échange durant un mois à 80°C et 70 bar

Cette première partie présente les résultats des analyses physico-chimiques de la pâte de ciment ($E/C = 0,44$) après maturation d'un mois à 80°C et 70 bar selon les deux modes présentés dans le chapitre 2. La caractérisation est importante car les données acquises serviront de référence vis-à-vis des matériaux lixiviés.

3.2.1 Observations au MEB/EDS

3.2.1.1 *Echantillons « sans échange »*

Nous rappelons que ces échantillons ont été maturés dans l'eau en système clos durant un mois à 80°C et 70 bar afin de reproduire la prise et la maturation du matériau en contact uniquement avec le casing du puits pétrolier, ou le bouchon d'abandon d'un puits.

Les observations au MEB couplées aux analyses EDS ont été effectuées sur sections polies, après découpe en tranches des cubes de pâtes de ciment eux-mêmes découpés après maturation. Les échantillons ont été séchés une journée à 80°C dans une étuve avant d'être inclus dans de la résine époxy. Il est possible de distinguer, grâce aux images en électron rétrodiffusés (BSE) et aux analyses chimiques élémentaires par sonde EDS, les différents hydrates et anhydres présents dans cette pâte de ciment Portland (Figure 3.1).

Les grains anhydres comme l'alite (C_3S), la belite (C_2S) et la phase ferrite (C_4AF) sont encore bien visibles (en notation cimentaire, $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$ and $F = Fe_2O_3$). La portlandite (CH en notation cimentaire) a été identifiée, elle se présente sous forme de cristaux xénomorphes dans les échantillons. D'un point de vue purement visuel, la quantité d'anhydres paraît encore relativement élevée par rapport à l'avancement d'hydratation escompté dans de telles conditions (sachant également que la température et la pression doivent accélérer la cinétique d'hydratation). Les analyses en RMN du ^{29}Si permettront de quantifier le taux d'hydratation pour ce type d'échantillons.

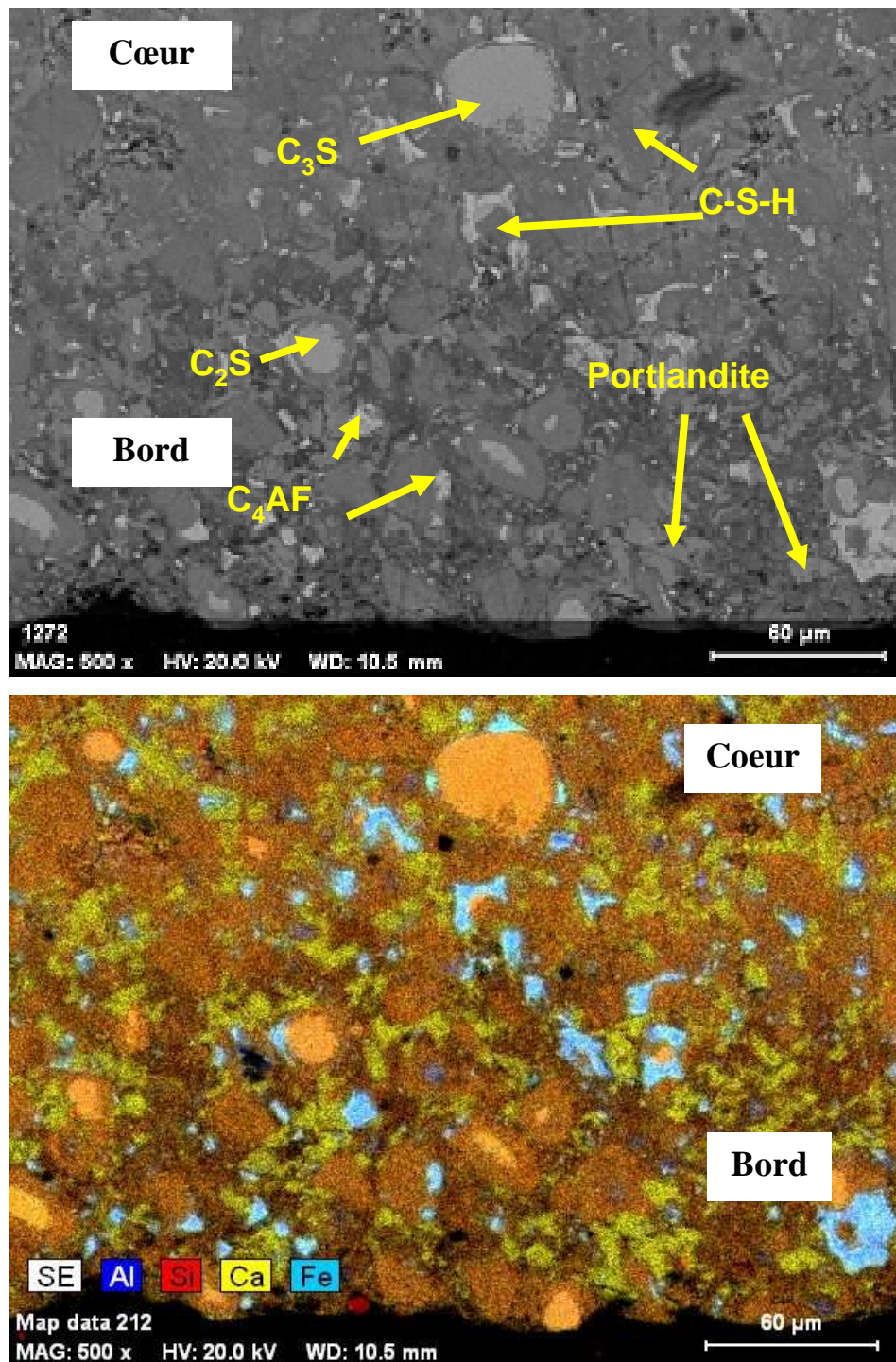


Figure 3.1 – Image BSE (image du haut) et images reconstituées à partir de la combinaison des éléments calcium, aluminium, silicium et du fer mesurée par EDS (image du bas)

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) ont également été identifiés : ils se situent essentiellement autour des grains de C_3S et C_2S (ces phases anhydres sont clairement identifiées à l'aide des analyses chimiques ponctuelles à la sonde EDS mais plus difficilement à partir d'une différence de niveau de gris ou dans les images reconstituées à partir de la

combinaison des éléments mesurés par analyses EDS) ainsi que dans l'espace inter-grains. Les analyses à la sonde EDS ont également permis d'estimer les rapports atomiques Ca/Si (ou C/S) des C-S-H qui sont proches de 2 dans ces échantillons. Les analyses effectuées sur les C-S-H sont reportées dans le tableau 3.1 pour 5 points. Elles ont été réalisées autour des grains anhydres (C/S les plus élevés) et dans l'espace inter-grains (C/S les plus faibles). Les valeurs élevées en aluminium et en soufre sont caractéristiques d'une pâte de ciment ayant été traitée thermiquement.

Eléments	Pourcentage atomique (%)				
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5
Oxygène	64,17	60,67	55,83	62,73	60,22
Sodium	0,10	0,19	0,09	0,59	0,20
Magnésium	0,68	0,82	2,20	0,27	1,32
Aluminium	1,59	0,61	0,74	0,52	0,69
Silicium	8,57	12,11	12,93	9,39	11,70
Phosphore	0,24	0,16	0,19	0,13	0,15
Soufre	1,33	1,52	0,82	0,98	1,59
Potassium	0,32	0,47	0,31	0,63	0,47
Calcium	21,65	22,87	25,78	23,98	22,74
Titane	0,23	0,14	0,27	0,17	0,19
Fer	1,13	0,45	0,85	0,61	0,73
C/S	2,53	1,89	1,99	2,55	1,94

Tableau 3.1 – Analyses à la sonde EDS des C-S-H sur un échantillon mûré « sans échange » durant un mois à 80°C et 70 bar

Il est possible d'observer sur l'image BSE de la figure 3.1 une zone légèrement plus sombre, épaisse d'environ 100 µm à partir du bord de l'échantillon, qui est confirmée en cartographie avec un espace inter-grains plus sombre. Nous avons voulu déterminer si cette couche était liée à un phénomène de dégradation de l'échantillon. Le profil en élément Ca effectué sur l'épaisseur de cette zone ne montre pas une variation significative de la concentration en Ca (figure 3.2). Ainsi, il ne semble pas que cette zone ait déjà subi une altération chimique. Néanmoins, la microstructure de l'échantillon a tout de même pu être affectée de façon mécanique lors de sa découpe. La présence de cette modification pourrait avoir un effet sur la cinétique de lixiviation.

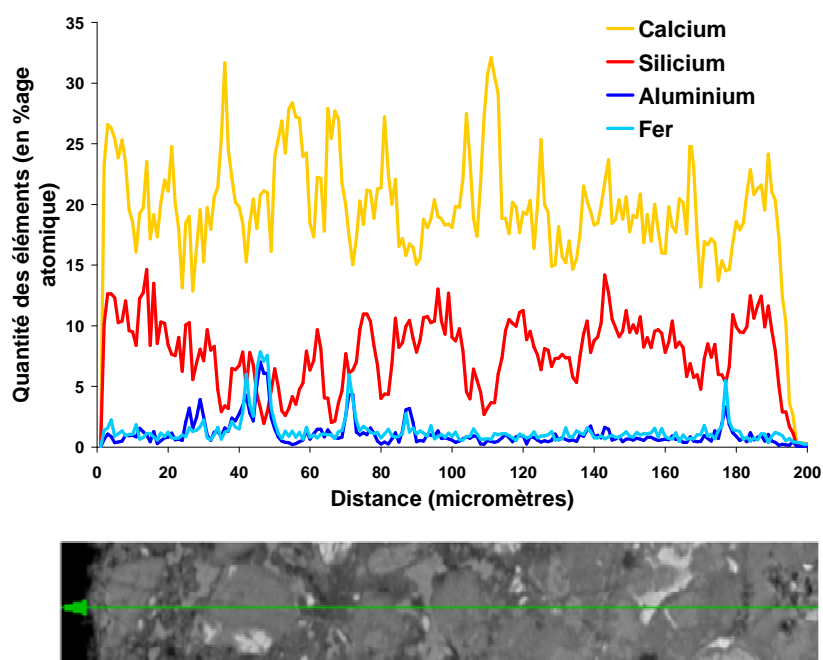


Figure 3.2 – Profil des concentrations en calcium, silicium, aluminium et fer dans la zone sombre située au bord de l'échantillon « sans échange »

3.2.1.2 Echantillons « avec échange »

Après la période de maturation, les cubes « avec échange » ont été séchés à l'étuve à 80°C durant une journée (8h), puis enrobés dans de la résine époxy.

Les observations en électrons rétrodiffusés permettent de distinguer une zone saine et une zone légèrement dégradée sur le bord de l'échantillon, où la porosité paraît plus importante (figure 3.3). Ces observations sont confirmées grâce à une analyse chimique élémentaire de cette zone (figure 3.4). Les concentrations en calcium sont légèrement plus faibles et les concentrations en silicium sont plus élevées sur une épaisseur d'environ 100 micromètres à partir du bord de l'échantillon.

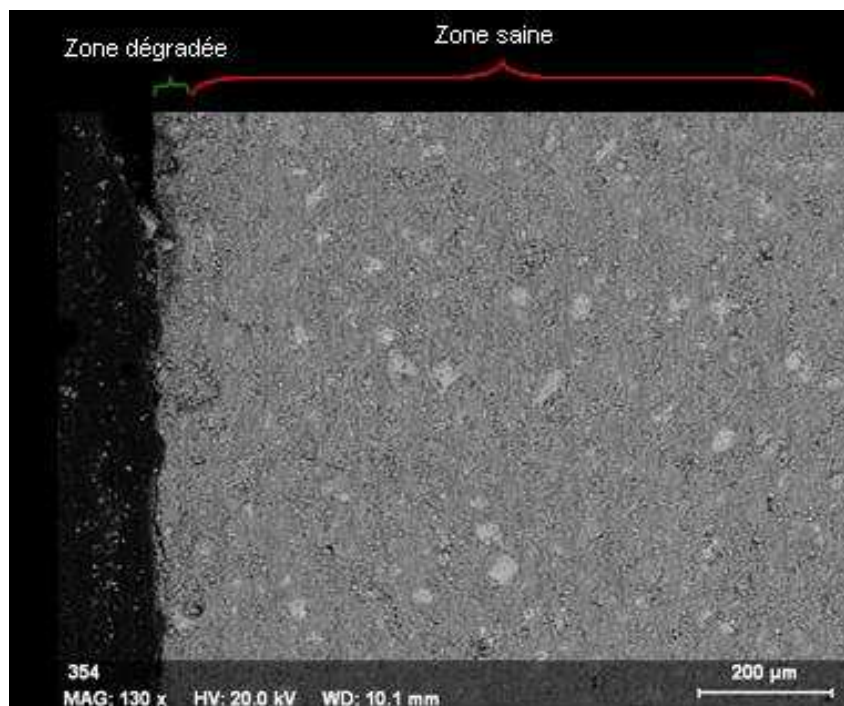


Figure 3.3 – Image MEB en électrons rétro-diffusés de la pâte de ciment maturée 33 jours dans la solution saline à 70 bar et 80°C

Durant la maturation, une décalcification de l'échantillon a donc commencé et a atteint une épaisseur d'environ 100 micromètres, ce qui explique des concentrations en calcium plus faibles sur les bords. Les analyses à la microsonde EDS indiquent des rapports C/S compris entre 1,5 et 2 dans cette zone décalcifiée.

Cependant, en plus d'un phénomène de décalcification, les cartographies font apparaître un mince liseré tout au bord de l'échantillon, d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, où les concentrations en calcium sont plus importantes que dans la zone dégradée (figure 3.5).

Cette phase reste à identifier. Elle pourrait correspondre à de la calcite ayant commencé à précipiter puisque des ions carbonate sont présents dans la saumure. Pour compléter ces observations, des analyses par diffraction des rayons X et thermogravimétrie ont donc été effectuées sur la zone saine (cœur de l'échantillon) et la zone légèrement dégradée (le bord).

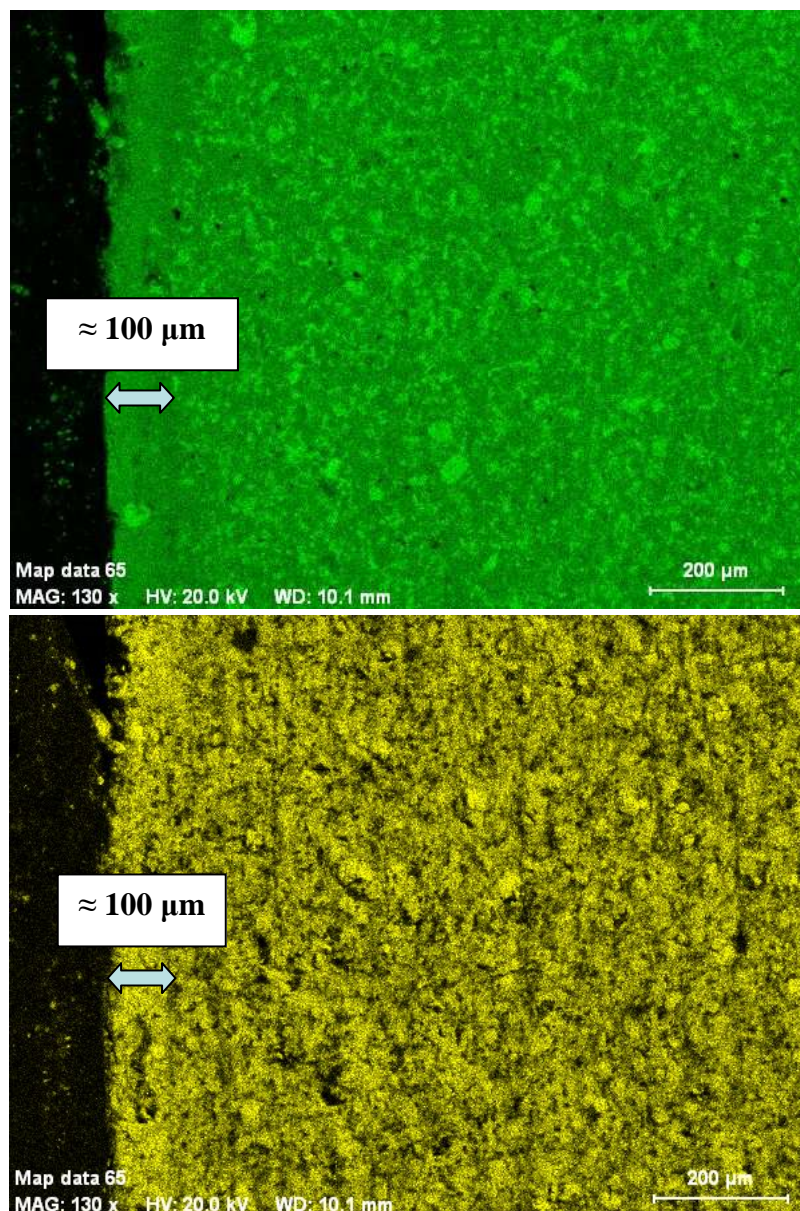


Figure 3.4 – Cartographie des concentrations en calcium (en haut) et en silicium (en bas) sur l'échantillon mûré 33 jours avec échange

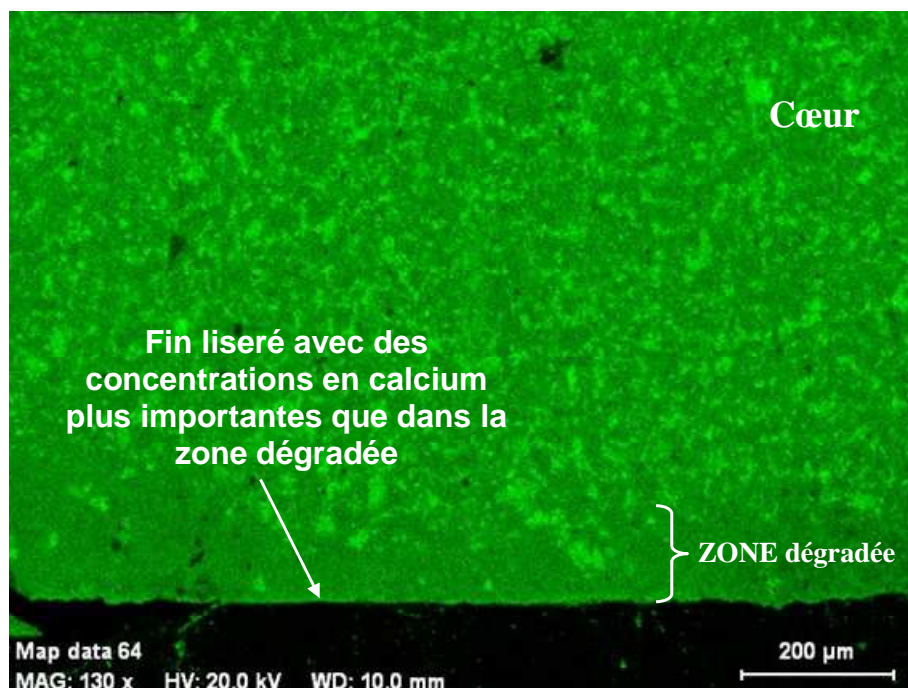


Figure 3.5 – Cartographie des concentrations en calcium sur l'échantillon ayant mûri 33 jours avec échange

3.2.2 Diffraction des rayons X

La figure 3.6 montre les diagrammes de diffraction de l'échantillon « sans échange » ainsi que ceux du bord et du cœur de l'échantillon « avec échange ». Ces diffractogrammes indiquent la présence de phases du clinker telles que le C_2S , le C_3S et la ferrite C_4AF . La portlandite est bien visible. Les C-S-H, quant à eux, sont identifiés par un halo diffus aux alentours de $2,8 - 2,9 \text{ \AA}$ (distance inter-réticulaire).

Une autre phase hydratée, la katoïte, est détectée en DRX sur les trois échantillons. La katoïte appartient à la solution solide des hydrogrossulaires de formule générale $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ (où $x = 0 \rightarrow 3$) [PAS,84] [PAU,00]. La katoïte est un alumino-silicate stable dans ces conditions de température. La katoïte appartient à la famille des hydrogrenats. Le terme hydrogrenat désigne les composés de la solution solide $(C_3(A,F)H_6 - C_3(A,F)S_3)$. Au niveau cristallographique, les tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium sont reliés par leurs sommets, générant des cavités cubiques où se trouvent des atomes de calcium. Les formes hydratées sont obtenues en substituant les tétraèdres de silicium par quatre groupements hydroxyles. Le réseau des hydrogrenats est cubique et son paramètre de maille dépend de sa composition.

L'ettringite (AFt) n'a pas été détectée dans de telles conditions de maturation. Ces résultats concordent avec d'autres études où la phase AFt, à températures élevées, n'est généralement pas observée [BAR,02] [CHR,04] dans de tels systèmes car la stabilité de cette phase décroît en fonction de l'élévation de la température notamment en présence d'alcalins [DAM,92] [HEW,04] [ZHO,01].

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté n'est pas visible en diffraction des rayons X. Ceci peut être dû à la très petite taille des cristaux d'AFm qui sont souvent enchevêtrés aux C-S-H, comme l'a démontré Taylor [TAY,01]. Seule la RMN de l'aluminium permettra de les détecter.

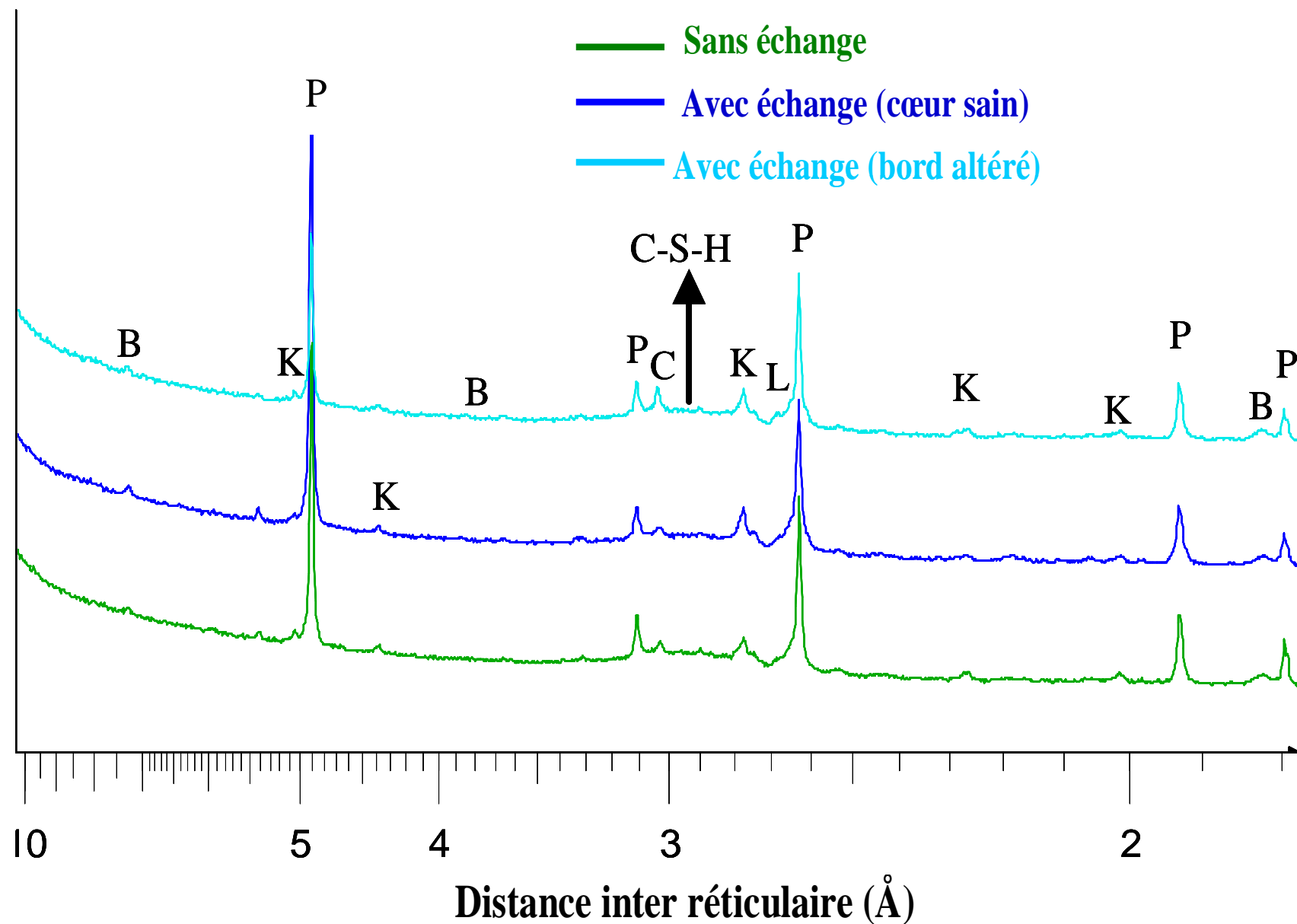


Figure 3.6 – Diagramme de diffraction de la pâte de ciment ($E/C = 0,44$) « avec échange » et « sans échange » maturées un mois à 80°C et 70 bar. P = Portlandite ; K = Katoïte ; L = Larnite + Alite ; B = C₄AF, C=Calcite. Radiation : Cobalt (1,7889 Å)

L'analyse simultanée de ces trois diagrammes de diffraction montre que les quantités de portlandite sont plus faibles au bord qu'au cœur de l'échantillon « avec échange ». Même si l'analyse est semi-quantitative, la hauteur des pics nous renseigne sur les quantités relatives. La portlandite a donc commencé à se dissoudre au contact de la saumure durant la phase de maturation, relargant des ions calcium et hydroxyles dans la solution. Cette observation est cohérente avec la décalcification observée au MEB. La quantité de calcite, représentée par un pic bien visible en DRX, est au contraire plus importante au bord de l'échantillon ce qui pourrait expliquer le liseré calcique tout au bord de celui-ci.

3.2.3 Analyses thermogravimétriques

Les pertes de masse déterminées grâce aux courbes ATG/DTG sont présentées sur la figure 3.7. D'une façon générale, les pics suivants sont observés pour les échantillons avec ou sans échange ; un large pic situé entre 100°C et 200°C qui correspond à l'eau liée de plusieurs hydrates et notamment de C-S-H. Dans notre cas, la contribution fréquemment observée de l'ettringite à ce pic, ne doit pas être présente puisque cette phase n'est pas formée à 80°C lors de nos expériences.

Une perte de masse située à environ 360°C peut être attribuée aux hydrogrenats [KLI, 98] et aussi au monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) même si ce dernier n'a pas été observé en diffraction des rayons X.

La perte de masse vers 500°C correspond à la décomposition de la portlandite et révèle la présence de 20 % en masse de cette phase ce qui est cohérent avec une pâte de ciment Portland classique. Un dernier pic vers 700°C correspond à la décarbonatation de la calcite. L'échantillon « sans échange » qui est resté confiné dans son moule ne doit pas avoir été carbonaté lors de la maturation. Ainsi, la calcite observée doit correspondre à une faible quantité de calcaire présente dans le ciment comme addition (généralement de 2 à 5 %). Toutefois dans l'échantillon « avec échange », les courbes DTG indiquent que la calcite se trouve en plus grande quantité au bord de l'échantillon (figure 3.7). Dans ce cas, il y a bien eu un début de carbonatation lors de la maturation avec échange sachant que la saumure contient des ions carbonates. Les quantités de calcite au cœur et au bord des échantillons maturés un

mois avec échange sont respectivement de 3 % et 13 % (tableau 3.2). Toutefois la quantité de calcite mesurée au bord est certainement sous-estimée car le bord a été gratté manuellement sur une épaisseur certainement plus grande contenant donc une certaine quantité de pâte de ciment non altérée.

Les analyses thermogravimétriques confirment en parallèle à la formation de calcite, une dissolution de la quantité de portlandite (environ 20 % au cœur et 11 % au bord).

Il est à noter que la position des pics caractéristiques des phases identifiées est parfois décalée car la masse de matériau pour chacune des analyses, parfois, diffère. Cette masse est en effet fonction du matériau disponible dans les différentes zones des échantillons et donc n'est pas toujours égale à la celle de la procédure d'utilisation de l'appareil.

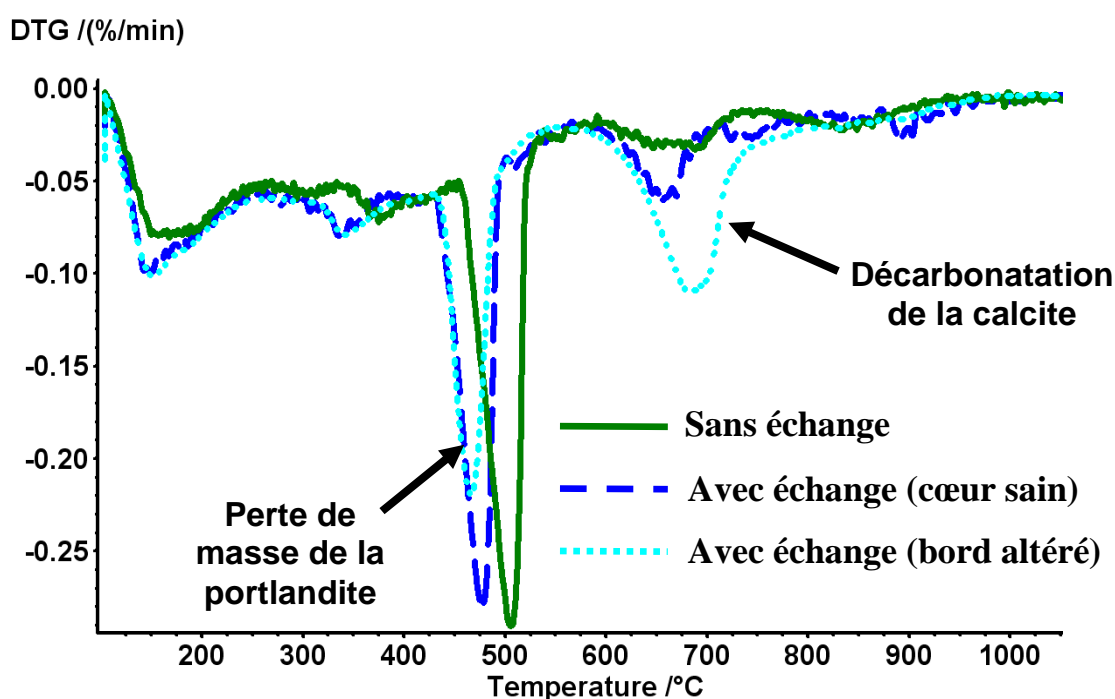


Figure 3.7 – Courbes DTG des pâtes de ciment ($E/C = 0,44$) « avec échange » et « sans échange » maturées un mois à 80°C et 70 bar

Echantillons	Teneur en portlandite	Teneur en calcite
Sans échange	20 %	1 %
Avec échange-Coeur	20 %	3 %
Avec échange-Bord	11 %	13 %

Tableau 3.2 – Quantités de portlandite et de calcite des échantillons « sans échange » et « avec échange » maturés un mois à 80°C et 70 bar

3.2.4 RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al

3.2.4.1 Apports de la RMN et exploitation des spectres

La R.M.N. du silicium (noyau ^{29}Si) permet de discriminer les différents types de tétraèdres SiO_4 plus ou moins connectés entre eux. Ainsi, en notant Q^n un noyau de Si au centre d'un tétraèdre relié à n autres tétraèdres :

- les espèces Q^0 (tétraèdres isolés) ont un déplacement chimique compris entre -60 et -85 ppm,
- les espèces Q^1 (tétraèdres en bout de chaîne) ont un déplacement chimique compris entre -70 et -95 ppm,
- les espèces Q^2 (tétraèdres en milieu de chaîne) ont un déplacement chimique compris entre -75 et -95 ppm.

La table de déplacement chimique du silicium est bien connue (voir annexe 2 sur la RMN) et permet en effet de distinguer les espèces silicatées par le degré de connectivité des tétraèdres SiO_4 . Les silicates de calcium, C_3S et C_2S , du ciment sont sous forme de tétraèdres isolés Q^0 tandis que les C-S-H sont constitués de chaînes de tétraèdres, dont l'espèce Q^1 , en bout de chaîne, Q^2 en milieu de chaîne et parfois même Q^3 à de hautes températures, ou lorsque les rapports C/S des C-S-H sont proches de 1 (structure de type Tobermorite). La R.M.N. du silicium permet aussi de distinguer les tétraèdres de silice présents dans les hydrogrenats et la gehlenite, C_2ASH_8 . En ce qui concerne les hydrogrenats, il existe des tétraèdres de silice isolé (Q^0) dont le déplacement chimique est voisin de -79.9 ppm [PEN,08]. La référence externe de déplacement chimique utilisée pour le silicium est le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ou TMS.

Dans le cas d'un noyau de spin 1/2, comme le ^{29}Si , l'Impulsion Unique (Single Pulse Excitation, S.P.E.) nous permet d'obtenir des analyses quantitatives sur les différentes espèces de silicium qui coexistent dans l'échantillon de ciment [ZAN,95]. L'aire des pics étant proportionnelle à la quantité de l'entité ^{29}Si correspondante, il est donc possible d'obtenir des renseignements sur la longueur moyenne des chaînes silicatées des C-S-H par le rapport Q^1/Q^2 , ou sur la connectivité de ceux-ci.

La R.M.N. de l'aluminium (^{27}Al) permet aussi de différencier les divers types de polyèdres AlO_n qui existent : l'aluminium peut être dans des sites tétraédriques ($n=4$), pentaédriques ($n=5$), ou octaédriques ($n=6$). En fonction de leur nombre de coordination, les déplacements chimiques des espèces AlO_n sont différents :

- les noyaux ^{27}Al en site tétraédrique, AlO_4 , ont un déplacement chimique compris entre 85 et 50 ppm,
- les noyaux ^{27}Al en site pentaédrique, AlO_5 , ont un déplacement chimique compris entre 40 et 30 ppm,
- les noyaux ^{27}Al en site octaédrique, AlO_6 , ont un déplacement chimique compris entre 20 et 0 ppm.

Le déplacement chimique de l'aluminium est référencé par rapport à $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 1 M.

Les phases du clinker (C_3A et C_4AF) des hydrates (AFm, AFt, hydrogrenats et C-S-H ayant une substitution de Si Par Al). Dans le cas de notre ciment de classe G, il y a les atomes d'aluminium dans les phases aluminates C_3A et C_4AF ne contribuent pas ou peu aux spectres de RMN en raison d'un couplage quadrupolaire trop fort et de la présence d'une quantité importante de centres paramagnétiques (fer) qui rend les raies trop larges pour être détectables. Les Al observés pour les anhydres sont ceux substitués aux atomes de silicium dans C_3S et C_2S et sont en coordinence tétraédrique.

Nous allons présenter les spectres du ^{29}Si puis du ^{27}Al en impulsion unique pour les échantillons maturés un mois **« sans échange » et « avec échange »**. Toutes les expériences de RMN ont été réalisées à l'ESPCI, au sein de l'équipe dirigée par Jean-Baptiste d'Espinose au laboratoire de Physique Quantique.

3.2.4.2 RMN du ^{29}Si pour les échantillons « sans échange »

D'une façon générale, les spectres de RMN du silicium présentent plusieurs raies qui peuvent être modélisées par des gaussio-lorentziennes afin d'obtenir une estimation de la quantité de chaque phase (Figure 3.8).

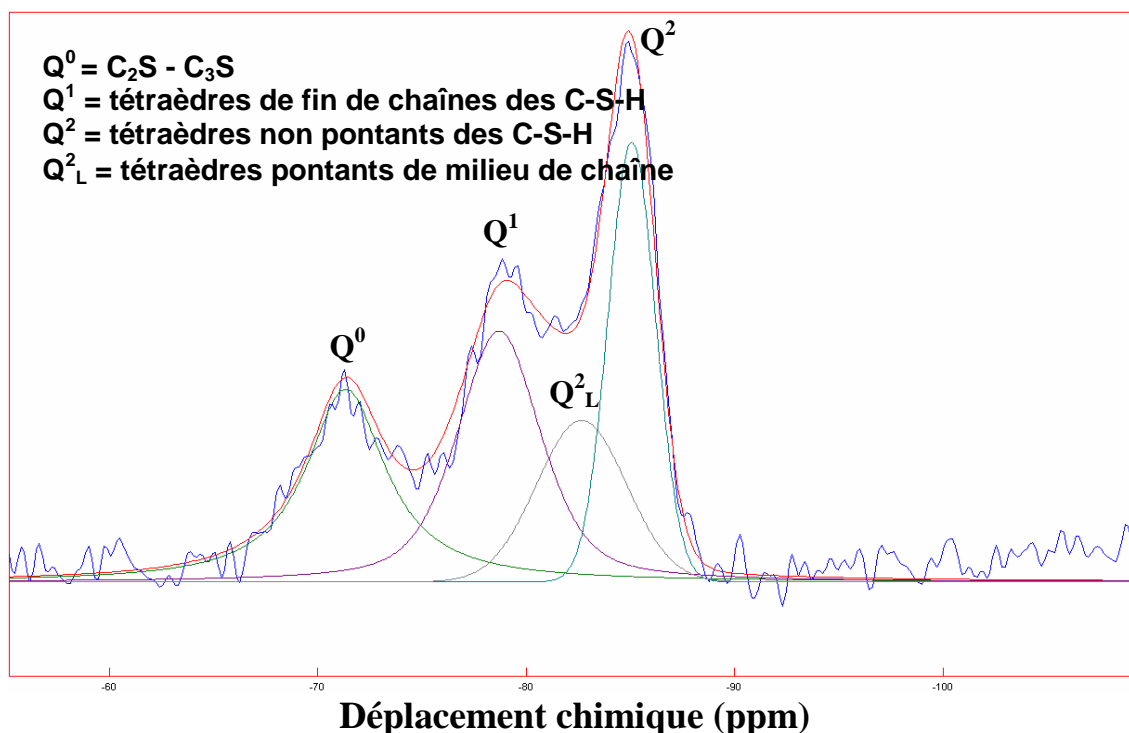


Figure 3.8 – Exemple de spectre de ^{29}Si d'une pâte de ciment mûré un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar

Un premier pic est situé vers -71 ppm contenant les tétraèdres Q^0 qui correspondent à C_2S et C_3S . Les résonances pour les C-S-H sont situées vers -79 ppm et -85,5 ppm. Ces pics correspondent respectivement aux tétraèdres de fin de chaîne (Q^1) et aux tétraèdres non pontants (Q^2) des C-S-H [MAS,93] [MED,01]. Le pic pour les sites Q^2 est systématiquement asymétrique à cause d'un épaulement vers -83 ppm. Ce pic correspond aux tétraèdres pontants de milieu de chaîne (Q^2_L) des C-S-H de structure dreierkette [KLU,96] ; suivant leur orientation par rapport aux feuillets, les tétraèdres Q^2 et Q^2_L ne sont pas observés exactement à la même fréquence.

Grâce à la modélisation des raies par des gaussio-lorentziennes, il est possible de remonter à la quantité relative d'atomes de silicium en environnement Q^0 , Q^1 et Q^2 , en calculant l'intégrale de chacune des gaussio-lorentziennes. Dans le tableau 3.3, les tétraèdres Q^2 ont été regroupés puisqu'ils appartiennent aux C-S-H.

Les modélisations des spectres permettent également d'avoir des informations sur la structure des C-S-H formés. En effet la longueur moyenne des chaînes de silicate de C-S-H est égale à $2Q^1 + (\Sigma Q^2)$. Or avec la RMN, il est possible de connaître le rapport $l = Q^1 / \Sigma Q^2$. Quand on

replaces ce dernier dans la formule $2Q^1 + (\Sigma Q^2)$, le formule s'écrit avec une seule variable et il est donc possible de calculer une valeur. La longueur moyenne pour ce type d'échantillons est de 3,13.

Tétraèdres	%
Q^0	13,9
Q^1	40,5
Somme Q^2	45,6

Tableau 3.3 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition du silicium dans l'échantillon « sans échange » mûri un mois à 80°C et 70 bar

Il est aussi possible d'estimer le degré d'hydratation x qui est donné par cette formule suivante :

$$x = \frac{Q^1 + \Sigma Q^2}{Q^0 + Q^1 + \Sigma Q^2}$$

La somme de tous les tétraèdres étant égale à 100, $x = \frac{Q^1 + \Sigma Q^2}{100}$.

Le degré d'hydratation serait conséquent puisque égal à 0,86 pour l'échantillon mûri « sans échange ». Cet avancement élevé de la réaction d'hydratation démontre bien l'activation induite par une température élevée.

3.2.4.3 RMN du ^{29}Si pour les échantillons « avec échange »

Les analyses RMN ont été effectuées dans les deux zones de l'échantillon **« avec échange »**. Ainsi, la décomposition des spectres RMN ^{29}Si ont permis d'établir un comparatif entre le cœur intact de l'échantillon et la zone dégradée durant la maturation (figure 3.9 et tableau 3.4).

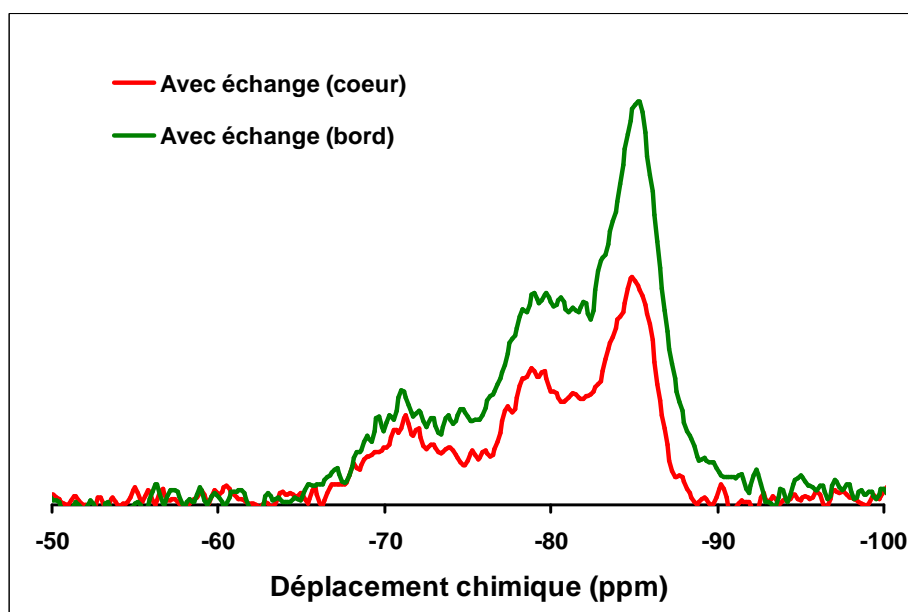


Figure 3.9 – Spectre du ^{29}Si du cœur et du bord des échantillons « avec échange » après maturation d’un mois à 80°C et 70 bar

Cœur		Bord	
Tétraèdres	%	Tétraèdres	%
Q^0	26,5	Q^0	9,9
Q^1	30,5	Q^1	43,1
Somme Q^2	42,9	Somme Q^2	47,1

Tableau 3.4 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition du silicium dans l’échantillon « avec échange » mûré un mois à 80°C et 70 bar

Il apparaît des quantités plus faibles des tétraèdres Q^0 dans la zone dégradée qui est significative d’une baisse de la teneur en C_2S et C_3S . Cette diminution de la quantité des phases anhydres impliquerait donc un degré d’hydratation plus élevé dans la zone dégradée. Ceci est confirmé par le degré d’hydratation dans la zone saine est estimé à 0,73 alors que celui de la zone dégradée est de 0,9 (Tableau 3.4).

Il convient toutefois de relativiser ces valeurs puisque le taux d’hydratation au cœur des échantillons « avec échange » est plus faible que pour les échantillons « sans échange » alors que ce dernier est très proche de celui trouvé pour la zone dégradée de l’échantillon « avec échange ». Ceci peut être lié à la méthode utilisée pour modéliser les spectres, qui diffère

légèrement selon la forme des spectres obtenus et donc selon le type d'échantillons. Toutefois les micrographies pour ces échantillons « avec échange » montrent bien que les phases anhydres sont présentes en plus grande quantité au cœur de ces échantillons, alors que ces phases sont beaucoup moins présentes au bord des échantillons.

Pour ces échantillons « avec échange », la longueur moyenne des chaînes silicatées est d'environ 3,4 au cœur des échantillons (cette valeur est comparable aux échantillons maturés « sans échange ») et de 3,1 au bord de ce type de pâtes de ciment. Il n'y a pas donc pas de différence significative au niveau de la longueur moyenne des chaînes entre les deux zones. Ceci indique que C-S-H n'a pas encore été fortement décalcifié dans la zone altérée au bord des échantillons.

3.2.4.4 RMN du ^{27}Al

➤ Echantillons « sans échange »

Contrairement aux raies des spectres obtenus en RMN du ^{29}Si , les raies des spectres de RMN du ^{27}Al ne peuvent pas toutes être modélisées par des gaussio-lorentziennes. En effet, la forme des résonances est compliquée par le fait que l'aluminium étant un noyau quadrupolaire, caractérisé par un moment quadrupolaire Q , il est en interaction avec le gradient de champ électrique à la position du noyau. Sur les spectres des échantillons étudiés ici, l'effet quadrupolaire se traduit notamment par une bande centrale asymétrique (représentée ici par l'AFm, voir figure 3.10), avec une queue du côté des basses fréquences. Cette bande centrale est la somme de deux contributions, l'une provenant de la transition centrale, c'est à dire $-1/2 \rightarrow +1/2$, et l'autre des transitions satellites. Les transitions satellites contribuent également aux bandes de rotation, et la modélisation des bandes de rotation permet ensuite de modéliser la contribution de ces transitions satellites à la bande centrale. Ce type de bande est souvent associé à des matériaux amorphes et est quantitativement décomposé à l'aide d'un modèle Czjzek [BUR,99] [ESP,08]. Ainsi, les décompositions ont été réalisées avec le logiciel Dmfit développé par Massiot [MAS,02].

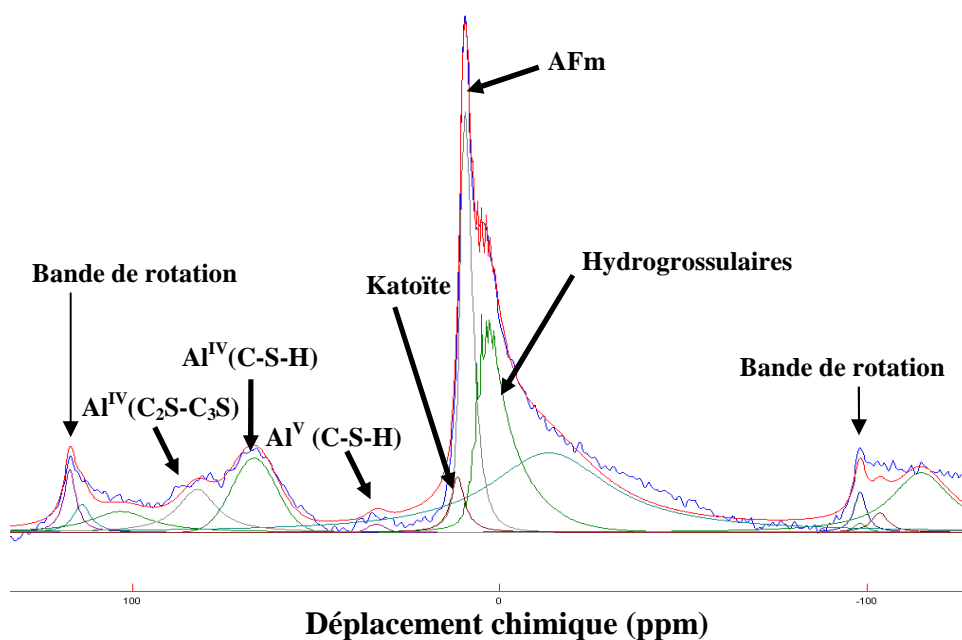


Figure 3.10 – Exemple de spectre de ^{27}Al d'une pâte de ciment maturée un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar

Les spectres des échantillons « sans échange » (figure 3.10) permettent de distinguer plusieurs phases contenant de l'aluminium. Une résonance large vers 80 ppm qui correspond aux atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique (Al^{IV}), se substituant aux atomes de silicium dans C_3S et C_2S . Ce pic présente un épaulement vers 70 ppm qui peut s'expliquer par la présence d'atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique, substitués à des atomes de silicium dans les C-S-H. On observe également vers 35 ppm une contribution d'Al en coordinence pentaédrique (Al^{V}) provenant d'ions Al^{3+} substitués à des ions Ca^{2+} situés dans les interfeuillettes des C-S-H comme cela a été rapporté par certains auteurs [FAU,99].

L'AFm (ici correspondant au monosulfoaluminate de calcium hydraté) résonne vers 10,5 ppm et est, contrairement à la DRX, visible en RMN de l'aluminium. La RMN du ^{27}Al confirme l'absence d'ettringite, résonant généralement vers 13,6 ppm.

La résonance, indiquant un déplacement chimique isotrope $\delta_{\text{iso}} = 4$ ppm, est associée à la phase hydrogrossulaire tout comme celle associée à $\delta_{\text{iso}} = 12$ ppm [PEN,08]. Néanmoins la katoïte (C_3AH_6) présente uniquement un déplacement chimique isotrope également à $\delta_{\text{iso}} = 12$ ppm [PEN,08]. Donc il n'est pas facile de différencier les deux phases lors de la déconvolution des spectres sachant que ces phases appartiennent à la même famille.

➤ Echantillons « avec échange »

Concernant les échantillons maturés dans la saumure (échantillons « avec échange »), les spectres de l'aluminium sont proches de ceux obtenus avec l'échantillon « sans échange ». De plus, de très faibles différences sont observées entre la zone saine et la zone dégradée (Figure 3.11). L'impact de la dissolution partielle du bord des échantillons maturés avec échange est donc très faible sur les phases contenant de l'aluminium.

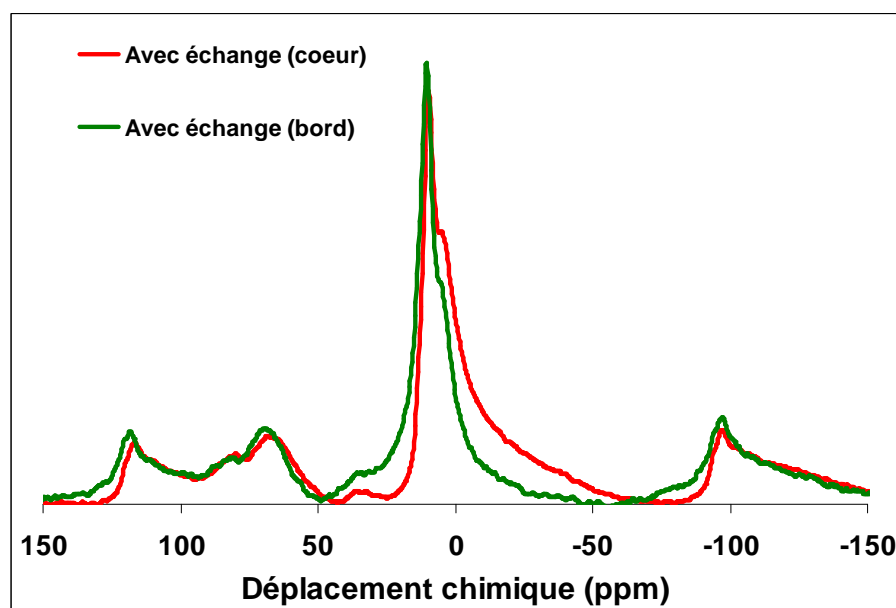


Figure 3.11 – Spectres de ^{27}Al du coeur et du bord d'une pâte de ciment maturée un mois « sans échange » à 80°C et 70 bar

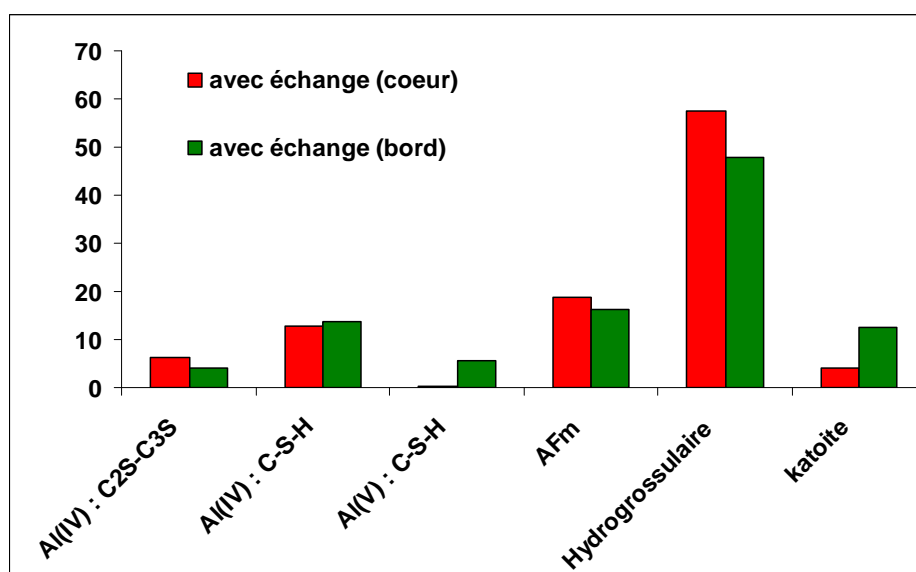


Figure 3.12 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans l'échantillon « avec échange » (coeur sain et bord altéré) maturé un mois à 80°C et 70 bar

On peut cependant noter que la substitution du calcium par l'aluminium en coordinance V dans C-S-H est bien plus importante dans la zone dégradée du fait de la décalcification partielle des C-S-H dans cette couche qui favorise ainsi cette substitution.

La quantité d'hydrogrenat correspondant à la somme des quantités d'hydrogrossulaire et de katoïte, reste quasi constante.

La quantité d'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) reste quasiment stable dans la zone dégradée tandis que l'ettringite n'est pas observée, tout comme dans la zone non dégradée.

3.2.5 La porosité

La porosité totale pour les échantillons « sans » et « avec échange » est respectivement de 28 % et 30 %. La figure 3.13 montre les courbes de distribution poreuse (variation du diamètre de seuil de pores) qui sont très proches pour les deux types d'échantillons après maturation d'un mois à 80°C et 70 bar.

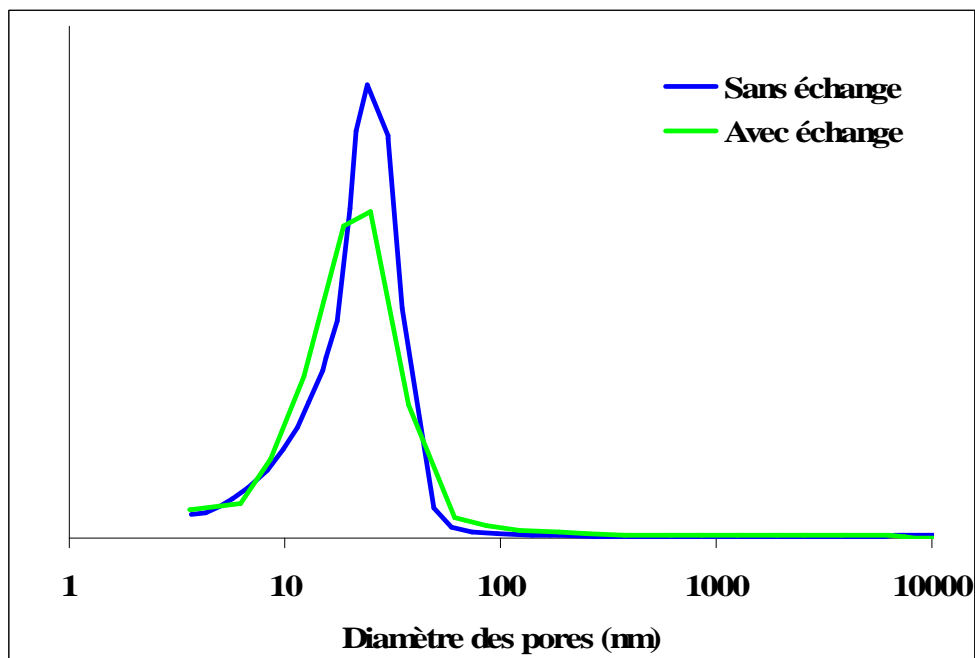


Figure 3.13 – Courbes de distribution poreuse pour les échantillons « avec » et « sans échange » maturés un mois à 80°C et 70 bar

3.2.6 Récapitulatif des caractéristiques des échantillons après maturation

La minéralogie des échantillons est semblable avec les deux types de maturation et conforme à ce que l'on pouvait s'attendre avec une température de 80°C. Le taux d'hydratation est élevé (supérieur à 80 %) et les principaux hydrates présents sont : C-S-H ayant un C/S élevé et voisin de 2, portlandite, katoïte, hydrogrossulaire et monsulfoaluminate de calcium hydraté. Il n'y a donc pas d'effet marqué sur la minéralogie de la pression de 70 bar durant le mois de maturation.

Si les échantillons « sans échange » n'ont logiquement pas subi d'altération chimique durant la maturation, il n'en est pas de même pour les échantillons « avec échange » qui ont mûri un mois dans la solution saline retenue par l'étude. Une zone décalcifiée, formant une bande aux bords des cubes d'une épaisseur moyenne de 100 micromètres, a pu être identifiée grâce aux observations effectuées au MEB. Cette décalcification est significative d'une baisse de la teneur en portlandite, qui a pu être détectée de manière qualitative en diffraction des rayons X et de manière quantitative par l'analyse thermogravimétrique. De plus les échantillons sont recouverts d'un liseré calcique fin, d'une dizaine de micromètres, laissant penser que de la calcite a commencé à précipiter à partir des ions carbonates contenus dans la saumure. Les phases rencontrées, la porosité ainsi que les caractéristiques d'avancement des réactions d'hydratation sont rassemblées dans le tableau 3.5.

	Sans échange	Avec échange	
		Cœur	Bord
Minéralogie	Portlandite (20 %)	Portlandite (20 %)	Portlandite (11 %)
	Calcite (3 %)	Calcite (3 %)	Calcite (>13 %)
	Anhydres résiduels	Anhydres résiduels	Anhydres résiduels
	C-S-H (C/S≈ 2)	C-S-H (C/S≈ 2)	C-S-H (C/S≈ 1,5-2)
	Katoïte	Katoïte	Katoïte
	AFm	AFm	AFm
	Hydrogrossulaire	Hydrogrossulaire	Hydrogrossulaire
Taux d'hydratation x	0,85	0,73	0,90
Longueur des chaînes l	3,13	3,4	3,1
Porosité (%)	28		30

Tableau 3.5 – Récapitulatif des caractéristiques des échantillons « sans échange » et « avec échange » après un mois de maturation à 80°C et 70 bar

3.3 Influence des conditions de maturation de la pâte de ciment sur son comportement à la lixiviation à 80°C et pression atmosphérique (1 bar)

Les deux types d'échantillons (« avec » et « sans échange »), ont été lixiviés un et trois à 80°C et pression atmosphérique. La saumure, qui est le fluide utilisé pour les essais, circule à un débit de 0,5 litre par jour, qui est relativement faible vis-à-vis du volume du flacon contenant les échantillons.

3.3.1 Echantillons « sans échange » lixiviés un et trois mois à 80°C et pression atmosphérique

3.3.1.1 Echantillons « sans échange » lixiviés un mois

Après un mois de lixiviation, l'épaisseur dégradée sur les échantillons ayant maturé « sans échange » estimée visuellement par contraste des couleurs au sein de l'échantillon, est de 3,5 mm environ (figure 3.14). A ce niveau, nous n'avons pas utilisé la méthode classique visant à utiliser la phénolphthaléine car cette dernière n'est pas universelle surtout lorsque la portlandite est absente ou en faible quantité.

On remarque aussi une épaisseur dégradée plus forte au niveau des arêtes du cube puisqu'à ce niveau la diffusion est bidirectionnelle.

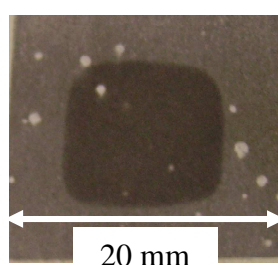


Figure 3.14 – Image d'un échantillon ayant maturé « sans échange » à 70 bar et 80°C, et lixivié par la solution saline à 80°C et pression atmosphérique durant 1 mois. L'épaisseur dégradée, estimée par contraste visuel est de 3.5 mm environ

Il est à noter que les points blancs correspondent à la présence de grains de carbure de silicium (SiC) inclus dans les bulles d'air non remplies de résine lors du polissage de la

section. Même si les sections polies sont nettoyées à l'éthanol dans une cuve à ultrasons, il peut subsister du SiC dans les bulles.

L'épaisseur dégradée paraît être élevée par rapport à d'autres études réalisées à cette température [KAM,03a], d'autant plus que la solution lixivante contient des carbonates qui devraient ralentir la lixiviation ; les gradients de concentration entre la saumure et la solution interstitielle des pâtes de ciment sont moins élevés que pour un test de lixiviation à l'eau pure et la présence de carbonate peut conduire à la précipitation de calcite. Pour rappel, Kamali avait mesuré une épaisseur dégradée de 3,5 mm après 114 jours de lixiviation à l'eau pure sur des pâtes de ciment CEM I ($E/C = 0,4$). Toutefois comme rappelé lors de l'analyse de la littérature dans le chapitre 1, des différences expérimentales peuvent conduire à des vitesses de lixiviation différentes.

Il convient toutefois de vérifier l'approche de la mesure visuelle de l'épaisseur dégradée par des techniques plus sophistiquées comme le MEB.

➤ **Observations MEB**

La figure 3.15 montre que la concentration en calcium baisse globalement dans la partie externe des monolithes ce qui confirme bien que cette partie est dégradée. Les rapports C/S des C-S-H des échantillons « sans échange », calculés à l'aide des analyses EDS, indiquent des valeurs de 2 au cœur des échantillons (zone saine), celles-ci baissent dans la zone dégradée (elles sont d'environ 1,6).

Cependant, à la périphérie des échantillons (au niveau des sommets des cubes), ces rapports baissent encore puisque des analyses à la sonde EDS ont permis d'estimer des valeurs C/S allant de 1,2 à 0,6. Ceci est cohérent avec une lixiviation plus forte au niveau des arêtes du cube (à ce niveau la diffusion est bidirectionnelle) et ainsi laisse supposer qu'une deuxième zone, encore plus dégradée, commence à apparaître au bout d'un mois de lixiviation.

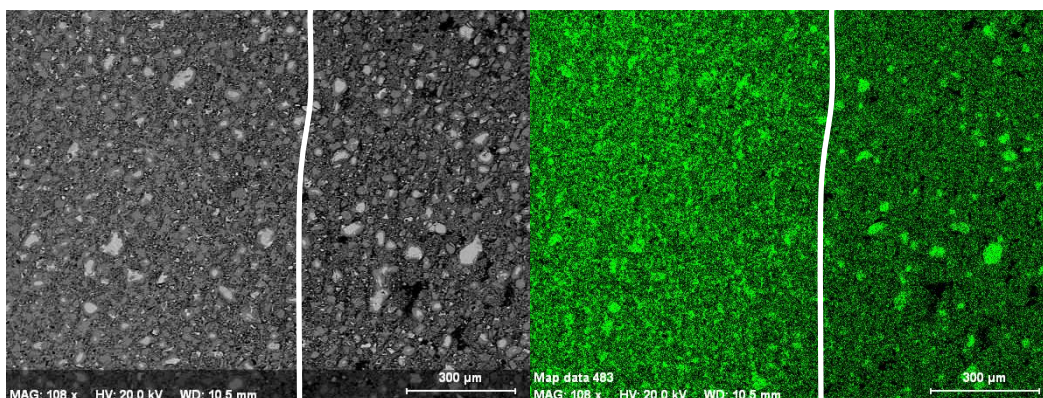


Figure 3.15 – Micrographie par MEB du front de dissolution entre le cœur sain (à gauche sur chaque figure) et la zone altérée (à droite sur chaque figure) – Cartographie EDS des concentrations en calcium (image en couleur verte à gauche de la micrographie)

➤ Analyses thermiques et diffraction des rayons X

Les analyses en diffraction des rayons X confirment la persistance des principales phases observées après maturation au niveau de la zone saine (portlandite, katoïte, C-S-H, phases non hydratées du ciment), ainsi que l'absence de portlandite dans la zone dégradée. Les analyses thermogravimétriques confirment l'absence de portlandite dans la zone externe.

Le cœur de l'échantillon contient de la portlandite à une teneur d'environ 20 % en masse (figure 3.16), cette valeur est semblable à celle calculée après maturation pour ce type d'échantillons et confirme donc bien que le cœur n'a pas été altéré. Les pics situés entre 650°C et 750°C correspondent aux pics de plusieurs polymorphes de carbonate de calcium. En effet Thiery [THI,05] a déterminé trois modes de décomposition du carbonate de calcium, entre 500°C et 900°C. Le mode I, entre 780°C et 990°C, le mode II entre 680°C et 780°C, et le mode III entre 550°C et 680°C :

- Le mode I correspond à la forme cristalline la plus stable des carbonates de calcium, la calcite.
- Le mode II serait associé à la décarbonatation des formes métastables à température et pression atmosphérique, vaterite et aragonite, qui ont parfois été observées en DRX.
- Le mode III correspondrait à un état ultime de décomposition des phases amorphes de CaCO_3 .

Les pics situés vers 800°C sur les courbes DTG correspondraient à la calcite sous sa forme la plus stable, tandis que les pics situés vers 680 – 700°C correspondraient à la décomposition d'autres formes de carbonate de calcium que la calcite telle que l'aragonite. Toutefois ces minéraux sont présents en faible teneur : entre 3 et 7 % en masse.

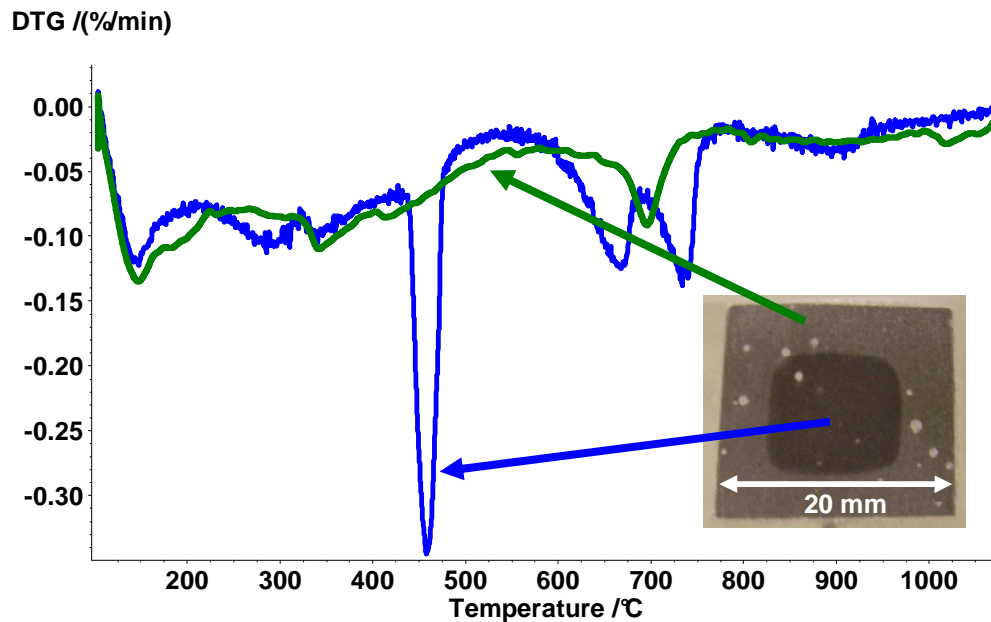


Figure 3.16 – Courbes DTG de la zone saine (bleue) et de la zone dégradée d'une pâte de ciment ($E/C = 0,44$) maturée « sans échange » et lixiviée un mois à 80°C et pression atmosphérique

3.3.1.2 Échantillons « sans échange » lixiviés trois mois

L'observation à l'œil nu sur section polie des échantillons « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C permet de distinguer plusieurs fronts concentriques, délimitant trois zones et non deux comme cela avait été observé sur les échantillons lixiviés un mois (figure 3.17).

Il convient d'expliquer la logique de l'appellation des différentes zones : la numérotation des zones est à mettre en parallèle avec leur ordre d'apparition. Ainsi, le cœur sain est la zone 1, suivie de la première zone de dégradation (zone 2) déjà observée à 1 mois de lixiviation puis de la zone 3 qui apparaît après 3 mois de lixiviation. Donc quand on passe du bord au cœur de l'échantillon, les numéros des zones sont décroissants et *vice-versa*.

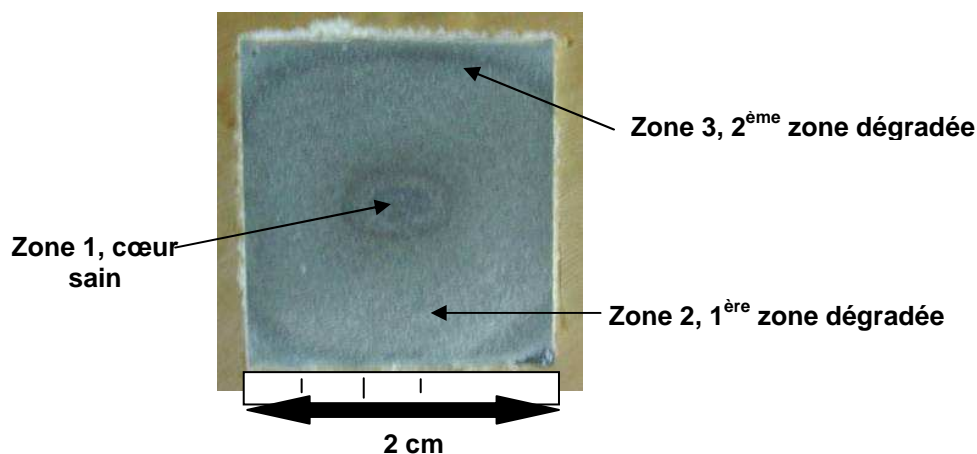


Figure 3.17 – Photographie de la section polie de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique par la solution saline

L'épaisseur totale dégradée serait donc d'environ 7 mm en fonction du côté choisi pour faire la mesure. En effet la diffusion bidirectionnelle au niveau des arêtes du cube induit des fronts concentriques qui sont plus des ellipsoïdes que des cercles, certainement à cause du positionnement du cube vis-à-vis du flux de la solution lixivante.

Les observations au MEB ainsi que différentes analyses effectuées dans chaque zone vont permettre de comprendre les processus physico-chimiques à l'origine de ces différences.

➤ Analyses au MEB/EDS

Le cœur de l'échantillon a toujours la même minéralogie que l'échantillon avant lixiviation (C-S-H, portlandite, katoïte, phases non hydratées du clinker). Les C-S-H et les grains non hydratés du clinker se retrouvent également dans les deux zones dégradées, ce qui n'est pas le cas pour la portlandite présente uniquement dans la seule zone saine.

Le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2) sont séparés par un premier front qui est bien mis en évidence lors des observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés à travers une différence de niveau de gris de l'image. Une cartographie EDS de l'élément carbone permet aussi de délimiter ces deux zones (figure 3.18). La plus forte quantité de carbone dans la zone 2 peut avoir une double origine complémentaire du mécanisme de lixiviation : d'une part la dissolution des phases augmente la porosité qui est remplie de résine

et d'autre part, il se peut qu'il y ait une précipitation de carbone de calcium. Cette dernière hypothèse peut être testée avec une cartographie EDS de l'élément calcium.

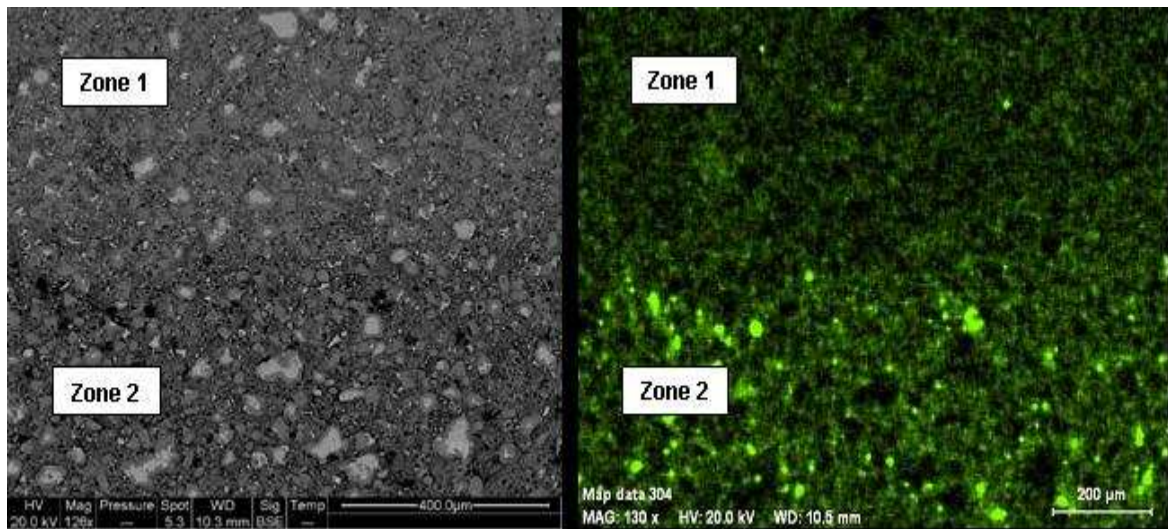


Figure 3.18 – Micrographie MEB du front de dissolution entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2) – Cartographie des concentrations en carbone, la porosité au front est bien visible (à droite)

La cartographie EDS de l'élément calcium indique que la première partie altérée (zone 2) fait aussi apparaître un déficit pour cet élément (figure 3.19), qui laisse supposer que l'on se trouve au niveau du front de dissolution de la portlandite qui a conduit à une plus grande porosité.

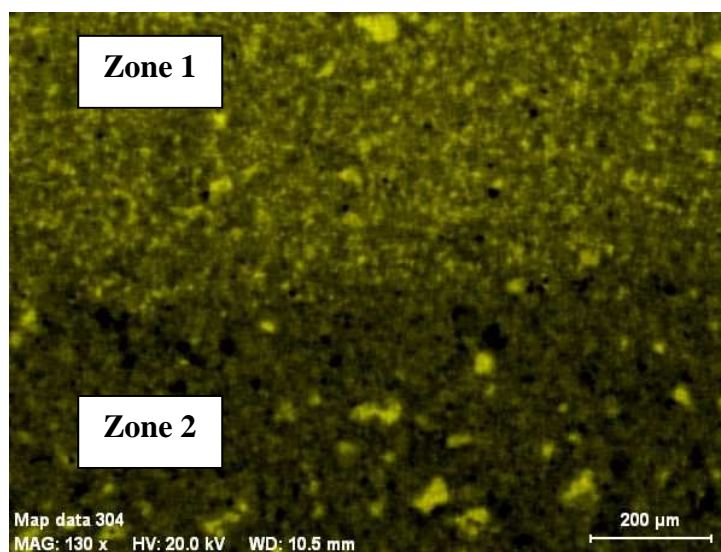


Figure 3.19 – Cartographie des concentrations en calcium, entre le cœur sain (zone 1) et la première zone altérée (zone 2)

La partie dégradée la plus externe de l'échantillon (zone 3), semble encore plus poreuse à travers l'estimation de la quantité de l'élément carbone avec une cartographie EDS entre les zones 2 et 3 (figure 3.20). D'autre part, la teneur en calcium dans la zone 3 continue de décroître par rapport à la zone 2.

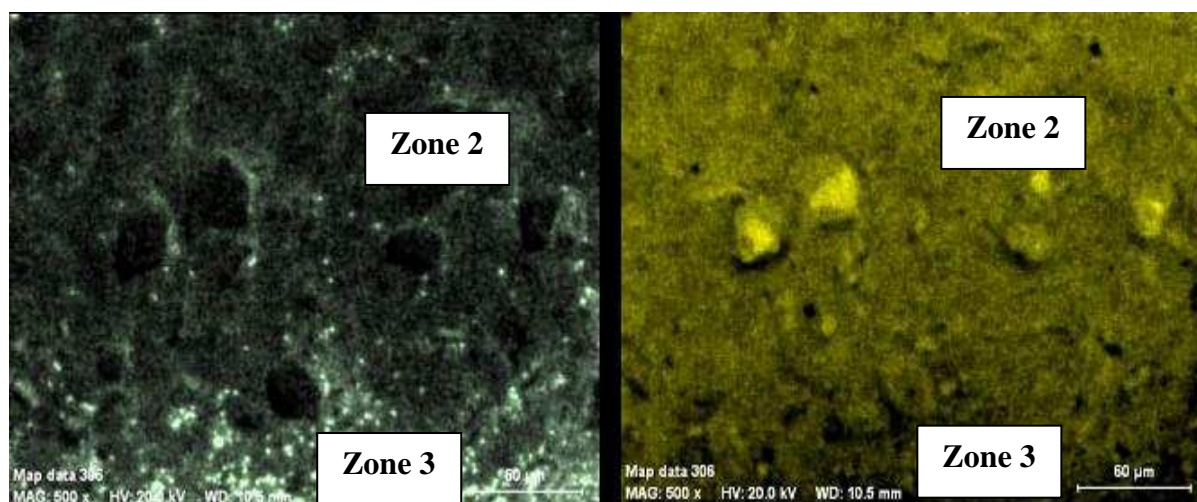


Figure 3.20 – Cartographie des concentrations en carbone (à gauche) et en calcium (à droite) dans les zones 2 et 3 (les deux parties dégradées)

Outre un déficit en calcium dans les deux zones dégradées, les analyses à la sonde EDS ont permis de mettre en évidence des rapports C/S des C-S-H décroissants du cœur vers le bord des monolithes de ciment. Les rapports C/S sont en moyenne de 2 dans la zone saine (zone 1), de 1,75 dans la première zone dégradée (zone 2) et de 0,8 dans la deuxième zone dégradée (zone 3). Ces valeurs montrent bien que les différentes zones représentent différents degrés d'altération au sein des monolithes de pâte de ciment.

➤ Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques montrent que la portlandite est encore présente à une teneur d'environ 20 % en masse dans la zone 1 de l'échantillon : cette zone n'a donc pas été atteinte par la lixiviation. La portlandite est par contre absente dans les deux autres zones du monolithe (zone 2 et 3). Les pics situés entre 650°C et 750°C correspondent aux pics de carbonates de calcium (figure 3.21) qui restent présents en faible teneur dans toutes les zones (entre 3 et 7 % en masse).

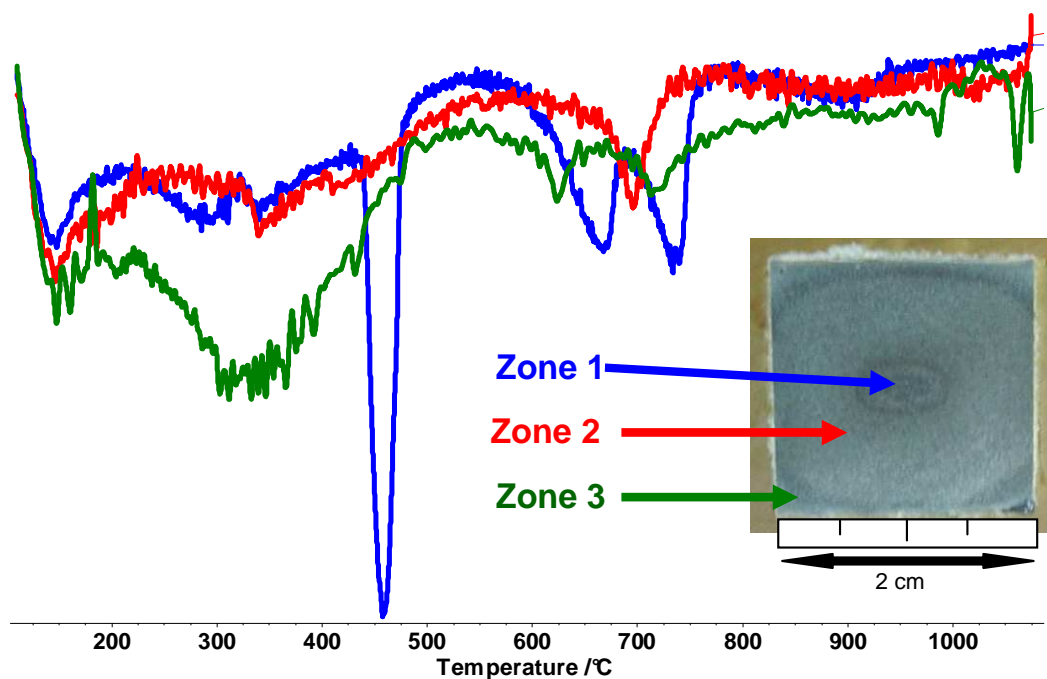


Figure 3.21 – Courbes DTG des pâtes de ciment ($E/C = 0,44$) « sans échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique

➤ **Analyses en RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al**

La figure 3.22 montre les spectres RMN du ^{29}Si pour chaque zone. Les phases anhydres (Q^0) sont en plus faibles quantités dans les deux zones dégradées. Ceci indique une poursuite de l'hydratation du ciment dans les zones dégradées associée à un plus grand taux d'hydratation (tableau 3.6).

Les spectres RMN du ^{29}Si indiquent également une augmentation de la taille des pics pour les tétraèdres Q^2 par rapport aux tétraèdres Q^1 dans les deux zones dégradées, correspondant à une augmentation de la longueur moyenne des chaînes de silicates de C-S-H qui est certainement associée à la diminution du C/S de C-S-H. La longueur moyenne des chaînes de silicate passe de 4 à 10 tétraèdres de silice (tableau 3.6). Le taux d'hydratation augmente également dans les zones dégradées puisque les quantités de tétraèdres Q^0 diminuent au fur et à mesure que l'on s'approche du bord des cubes de pâtes de ciment.

Un pic vers -90 ppm a été identifié dans la zone la plus dégradée et correspond certainement à des tétraèdres Q^3 [SAO,06a]. Ces pics sont observés lors des processus de

formation de phases dont la structure se rapproche de celle de la tobermorite. Ceci est cohérent avec le rapport C/S voisin de 0,8 trouvé dans la zone 3.

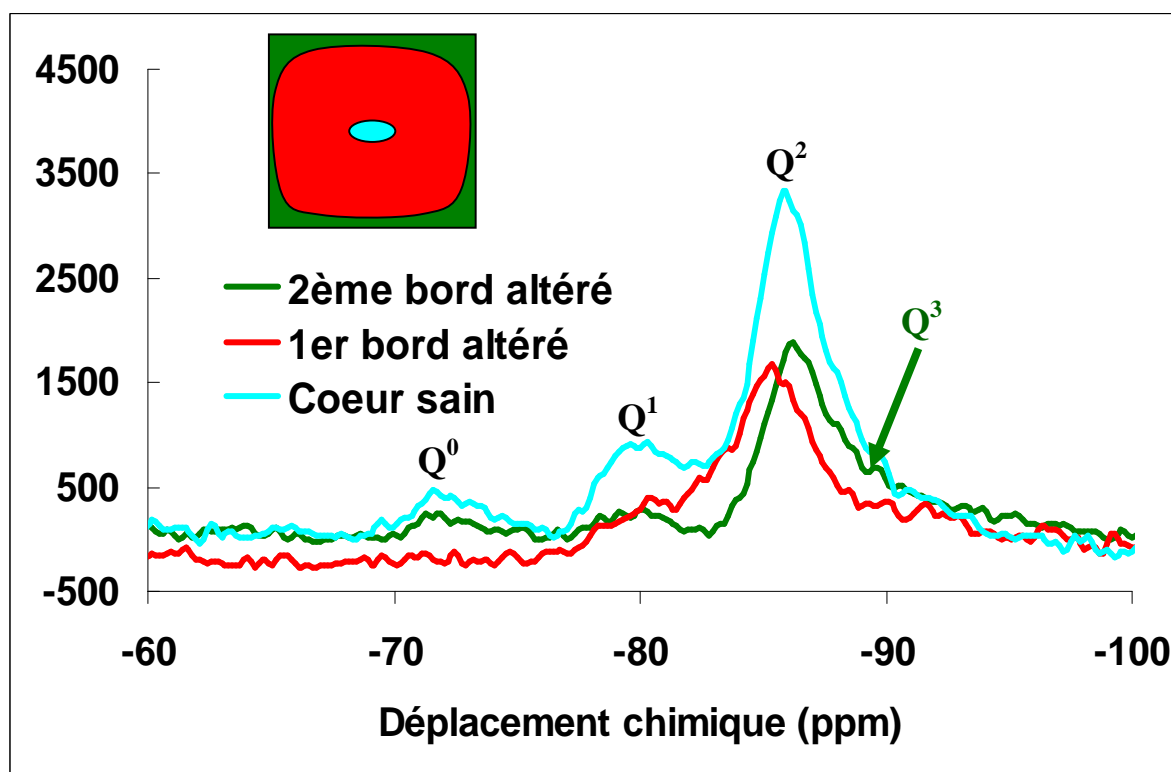


Figure 3.22 – Spectres RMN de ^{29}Si des différentes zones de la pâte de ciment sans échange lixiviée 3 mois à 80°C et pression atmosphérique

	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Estimation de la longueur l des chaînes silicatés	4,5	10,2	10,6
Taux d'hydratation	0,88	0,90	0,98

Tableau 3.6 – Tableau comparatif de la longueur des chaînes silicatées et du taux d'hydratation dans chaque zone de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique

Le tableau 3.7 décrit la répartition de l'aluminium dans les phases présentes dans les trois zones des échantillons à partir des spectres RMN de ^{27}Al . Les spectres révèlent des substitutions du silicium par l'aluminium dans les C-S-H avec le pic vers 66 ppm qui devient très important dans la zone la plus dégradée (Figure 3.23). Ce pic pourrait correspondre, en partie, à l'incorporation d'Al dans la tobermorite qui commence à se former dans cette zone

dégradée (apparition des tétraèdres Q^3 sur les spectres du silicium). Des observations similaires ont été effectuées par Le Saoût et al. [SAO,06b]. Ceci est également cohérent avec la dissolution partielle des autres phases porteuses d'aluminium et notamment l'hydrogrossulaire (Tableau 3.7). L'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) reste stable dans le cœur sain (zone 1) et la première zone dégradée (zone 2), mais est partiellement dissous dans la partie la plus externe de l'échantillon (zone 3) qui est la zone la plus dégradée.

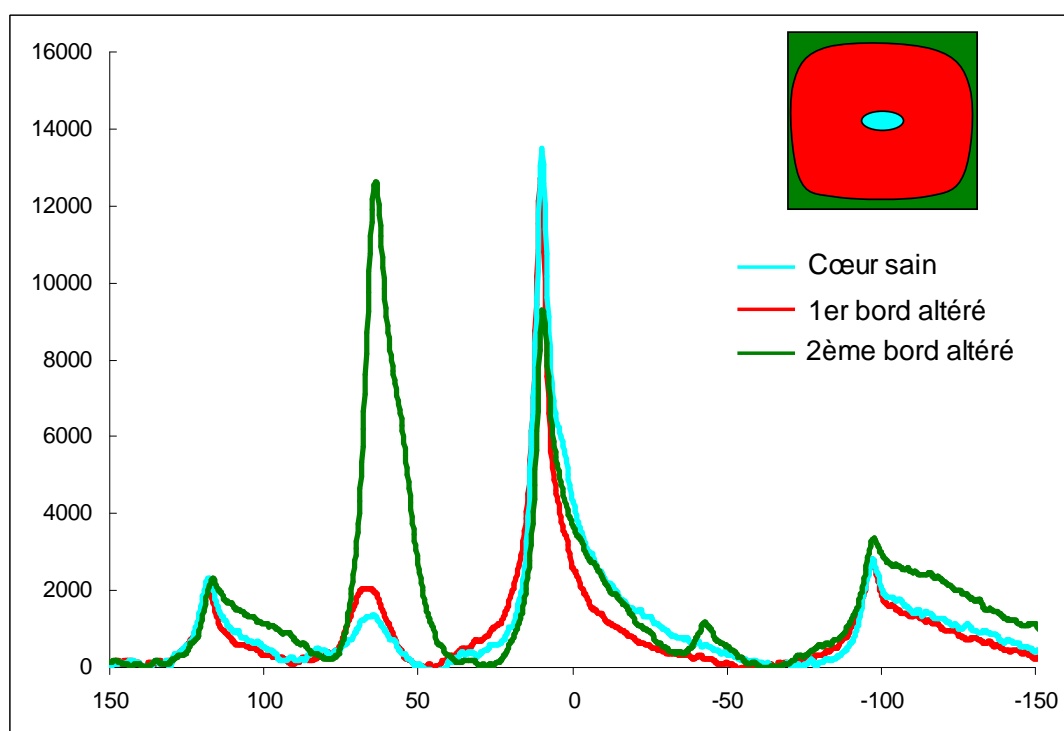


Figure 3.23 – Spectre RMN de ^{27}Al des pâtes de ciment sans échange lixiviées 3 mois à 80°C et pression atmosphérique

Sans échange cœur sain			Sans échange 1er bord altéré			Sans échange 2ème bord altéré		
ppm	phases	%	ppm	phases	%	ppm	phases	%
80,69	Al(IV) : C2S-C3S	3,5	80,69	Al(IV) : C2S-C3S	1,1	80,69	Al(IV) : C2S-C3S	1,2
66,82	Al(IV) : C-S-H	12,1	66,82	Al(IV) : C-S-H	22,2	66,82	Al(IV) : C-S-H + Tobermorite	54,2
35,51	Al(V) : C-S-H	0,5	35,51	Al(V) : C-S-H	1,7	35,51	Al(V) : C-S-H	2,0
10,5	AFm	22,0	10,5	AFm	24,8	10,5	AFm	13,7
5	Hydrogrossulaire	54,2	5	Hydrogrossulaire	38,6	5	Hydrogrossulaire	14,8
12,5	katoïte	8,8	12,5	katoïte	11,5	12,5	katoïte	11,3

Tableau 3.7 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les phases pour les trois zones de l'échantillon « sans échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique

3.3.2 Echantillons « avec échange » lixiviés un et trois mois

Une observation à l'œil nu indique que les échantillons lixiviés durant un et trois mois présentent globalement les mêmes épaisseurs dégradées. Cette épaisseur moyenne de 250 micromètres est très faible comparativement à ce qui avait été observé pour les échantillons sans échange. Ce résultat est également surprenant puisqu'il aurait été logique d'observer des épaisseurs dégradées plus importantes après trois mois de lixiviation par rapport à un mois.

Il est donc important de comprendre l'origine de ces résultats et notamment de savoir si la couche de calcite observée sur le pourtour de ces échantillons après maturation joue un rôle.

3.3.2.1 Observations au MEB et analyses à la sonde EDS

Les observations au MEB indiquent que la couche de calcite formée lors de la phase de maturation est toujours présente. En effet, nous avons observé tout autour de l'échantillon, une croûte minérale, épaisse de 10 à 60 micromètres. Les analyses chimiques par sonde EDS nous ont permis d'identifier la calcite (tableau 3.8) comme majoritairement constitutive de cette couche.

Eléments	Pourcentage atomique	Oxydes	Pourcentage - Poids d'oxyde
Carbone	19,16	CO ₂	42,08
Magnésium	0,75	MgO	1,50
Calcium	19,69	CaO	55,11
Oxygène	60,40	O	1,30

Tableau 3.8 – Composition chimique de la couche située sur le pourtour des échantillons « avec échange » lixiviés 1 et 3 mois

Nous retrouvons ainsi la couche de calcite formée lors de la maturation après un et trois mois de lixiviation des échantillons « avec échange » et son épaisseur a légèrement augmentée. Toutefois cette dernière ne s'est pas développée de manière homogène durant la lixiviation. Ceci pourrait expliquer que la dégradation plus importante à certains endroits de l'échantillon (Figure 3.24).

Les observations aux MEB confirment que l'épaisseur moyenne dégradée après lixiviation est comprise entre 200 et 250 micromètres en dehors des zones de contact avec le grillage (figure 3.24). L'épaisseur maximale dégradée s'élève à 500 micromètres et correspond aux endroits où les monolithes de pâtes de ciment étaient en contact avec le grillage en inox lors servant de support à ces derniers. La présence du grillage a ainsi certainement perturbé la formation de la couche de calcite ce qui a conduit à une zone lixiviée plus importante.

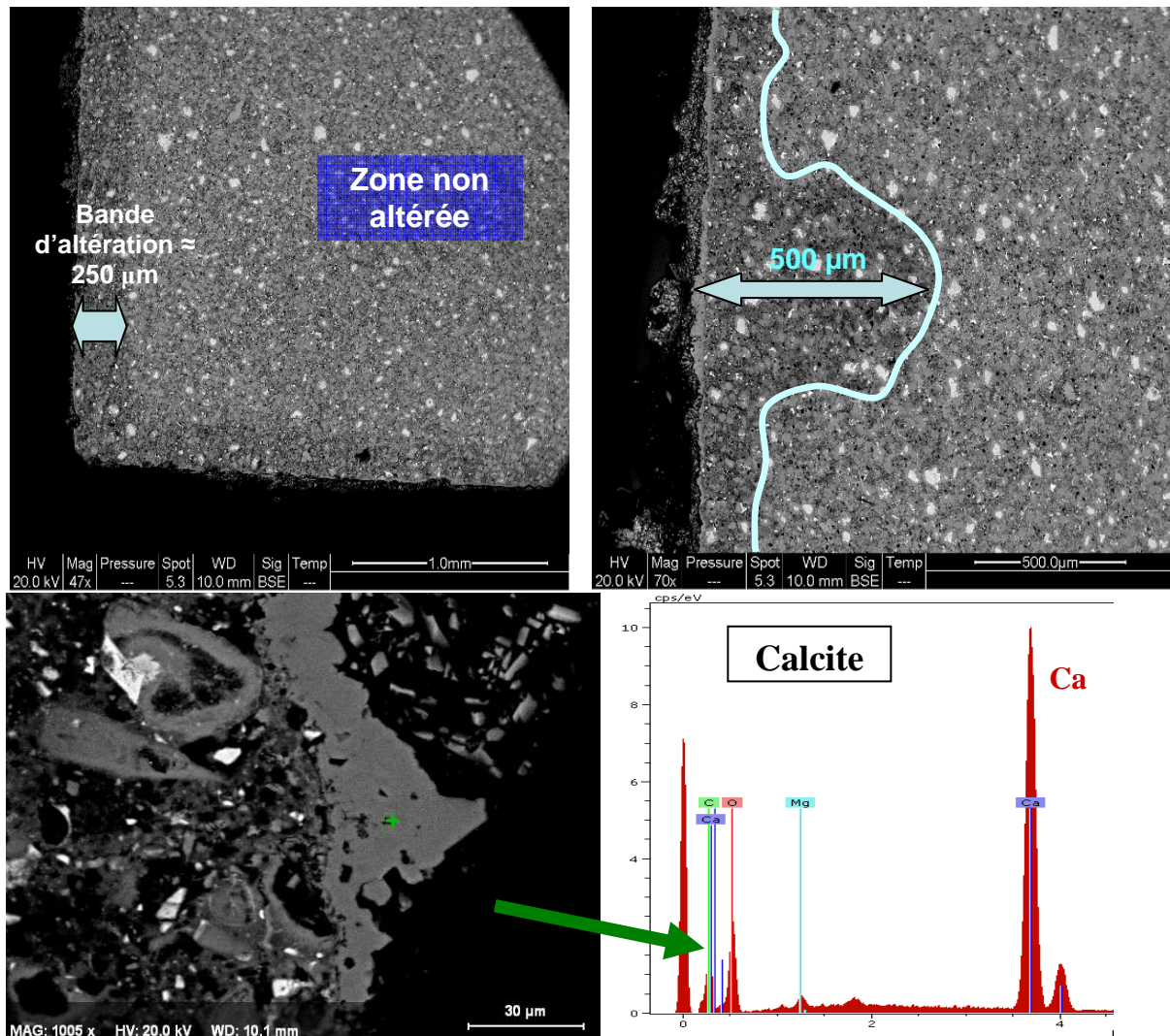


Figure 3.24 – Couche de calcite formée durant la lixiviation (à gauche) et épaisseur dégradée (à droite) des échantillons « avec échange » après 3 mois

3.3.2.2 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermiques réalisées sur les solides des deux zones indiquent que la portlandite est absente dans la zone dégradée. Par contre le centre des échantillons comporte environ 20 % en masse de portlandite ce qui indique que cette zone n'a pas été altérée.

Un pic important correspondant à la calcite est également observé dans cette zone dégradée (figure 3.25). La quantité est plus élevée qu'après maturation de l'échantillon puisque la teneur en calcite est d'environ 39 % en masse dans cette zone. Une teneur minime en carbonate de calcium d'environ 3 % (figure 3.25) est également trouvée comme précédemment au niveau de la zone non dégradée. L'hypothèse la plus probable sur la présence de calcite dans le cœur sain, est de considérer que le ciment contenait cette faible quantité de calcite.

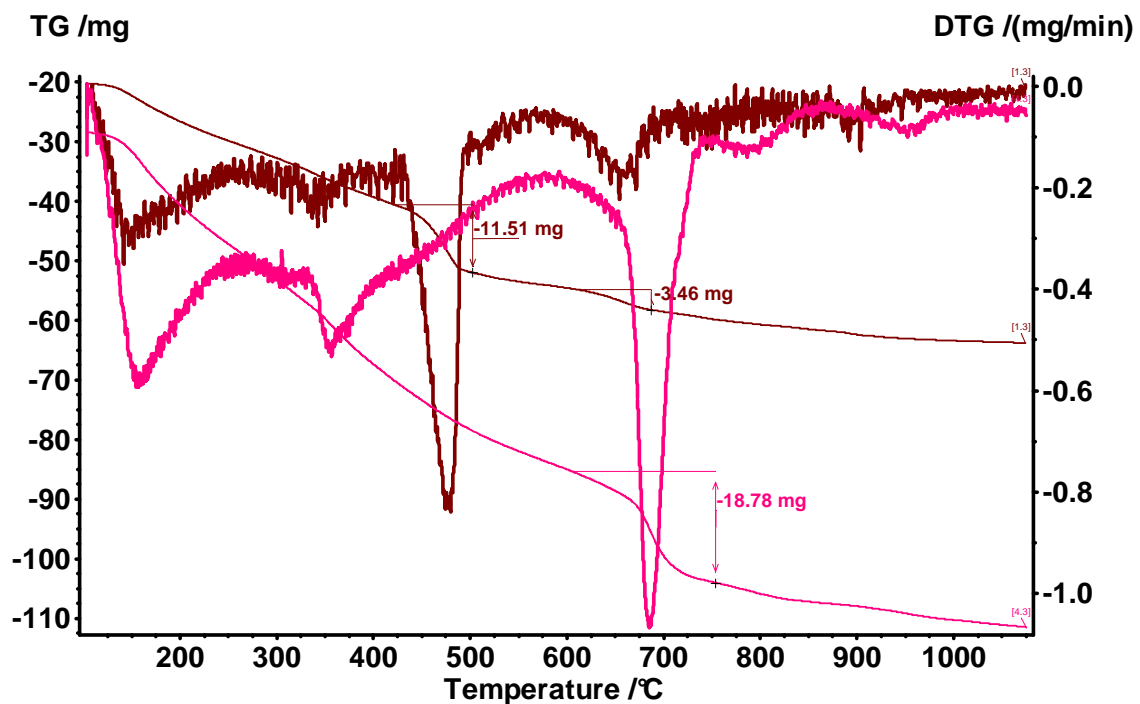


Figure 3.25 – Courbes DTG des pâtes de ciment (E/C = 0,44) « avec échange » lixiviées trois mois à 80°C et pression atmosphérique. Zone dégradée en rose – Zone saine en bordeaux

3.3.2.3 RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al

La figure 3.26 montre les spectres de la RMN de l'aluminium qui sont quasiment identiques pour les deux zones des échantillons après trois mois de lixiviation à 80°C. Ceci

indique que la dégradation n'est pas significative au niveau de la fine couche dégradée en ce qui concerne les phases contenant l'Al (tableau 3.9).

De façon opposée, on peut dire à partir des résultats d'analyse thermique que la dégradation touche principalement la dissolution de la portlandite.

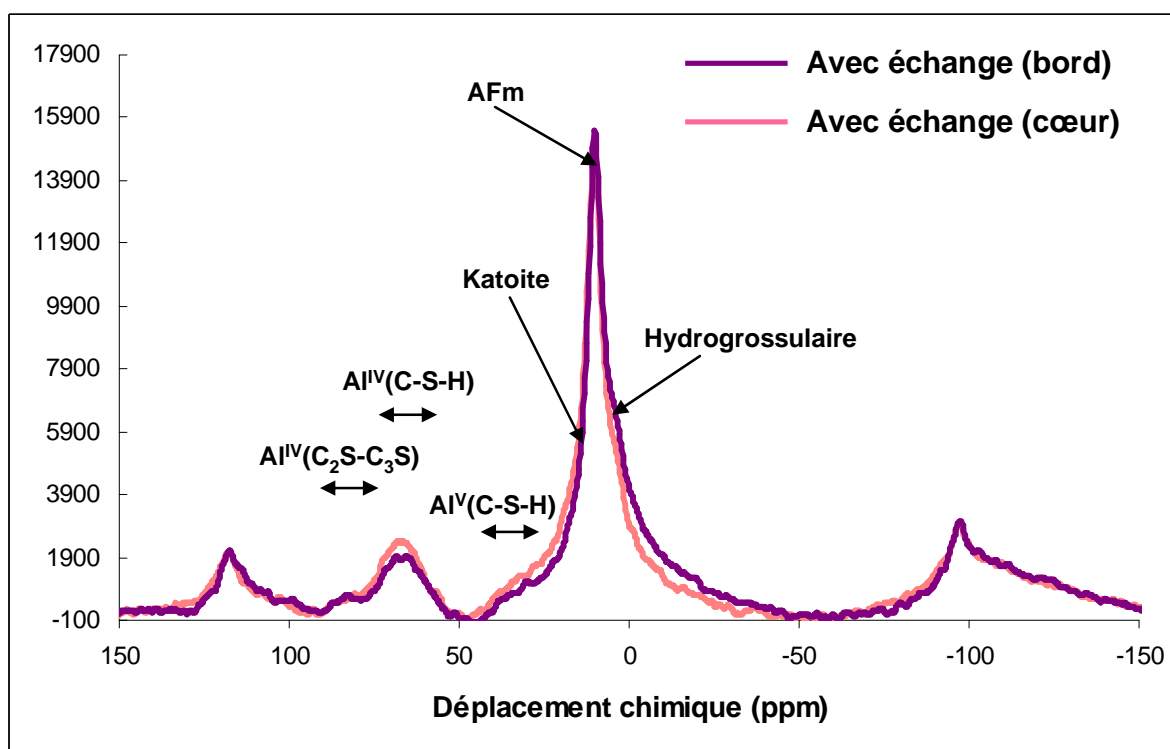


Figure 3.26 – Spectre de ^{27}Al des pâtes de ciment « avec échange » lixiviées 3 mois à 80°C et pression atmosphérique

	Avec échange cœur sain				Avec échange bord altéré		
ppm	phases	%		ppm	phases	%	
80,69	Al(IV) : C2S-C3S	2,88		80,69	Al(IV) : C2S-C3S	3,54	
66,82	Al(IV) : C-S-H	14,98		66,82	Al(IV) : C-S-H	19,50	
35,51	Al(V) : C-S-H	3,59		35,51	Al(V) : C-S-H	5,80	
10,5	AFm	21,69		10,5	AFm	21,27	
5	Hydrogrossulaire	48,59		5	Hydrogrossulaire	39,49	
12,5	katoïte	8,27		12,5	katoïte	10,40	

Tableau 3.9 – Pourcentages relatifs des pics représentant la répartition de l'aluminium dans les deux zones de l'échantillon « avec échange » lixivié trois mois à 80°C et pression atmosphérique

3.3.3 La variation de porosité dans les deux types d'échantillon après lixiviation de trois mois à 80°C et pression atmosphérique

La porosité totale dans la zone non dégradée est semblable à celle de l'échantillon « avec échange ». Le tableau 3.10 indique des valeurs croissantes de la porosité totale dans la zone dégradée pour les échantillons « sans échange ».

Echantillons "avec échange" (valeur globale)	Cœur des échantillons "sans échange"	Bord des échantillons "sans échange"
30 %	32 %	38 %

Tableau 3.10 – Porosité totale des échantillons « avec échange » lixiviés un mois et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C

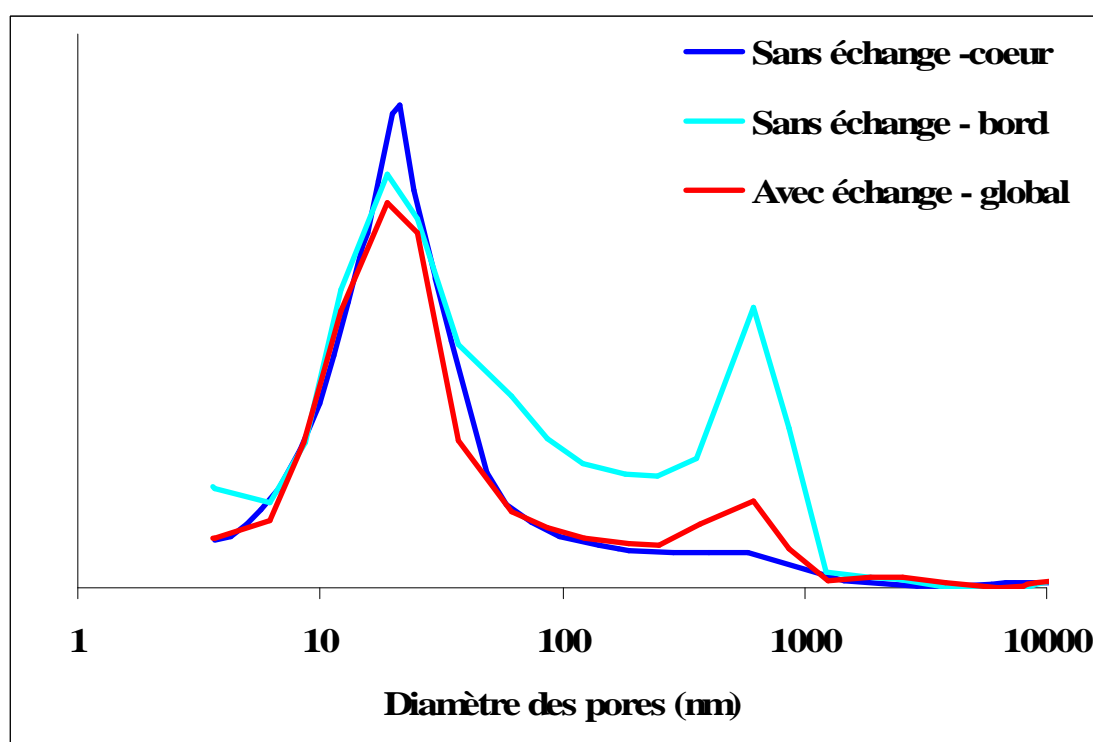


Figure 3.27 – Courbes de distribution poreuse pour les échantillons « avec » et « sans échange » lixiviés trois mois à 80°C et pression atmosphérique

L'augmentation de la porosité totale dans la zone dégradée est principalement due à l'apparition de macroporosité suite à la dissolution de la portlandite (Figure 3.27). Ce phénomène a certainement pour conséquence d'accroître la vitesse de transport de la saumure dans cette zone [BEN,92] [HAG,05b] [YAN,06].

3.3.4 pH des lixiviats pour les deux types d'échantillons

La figure 3.28 montre le pH en sortie de la cellule de lixiviation lors des essais à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons. Logiquement, les valeurs de pH sont plus élevées pour les échantillons « sans échange », à cause d'une plus grande épaisseur lixiviée conduisant à de plus grandes quantités de portlandite dissoute.

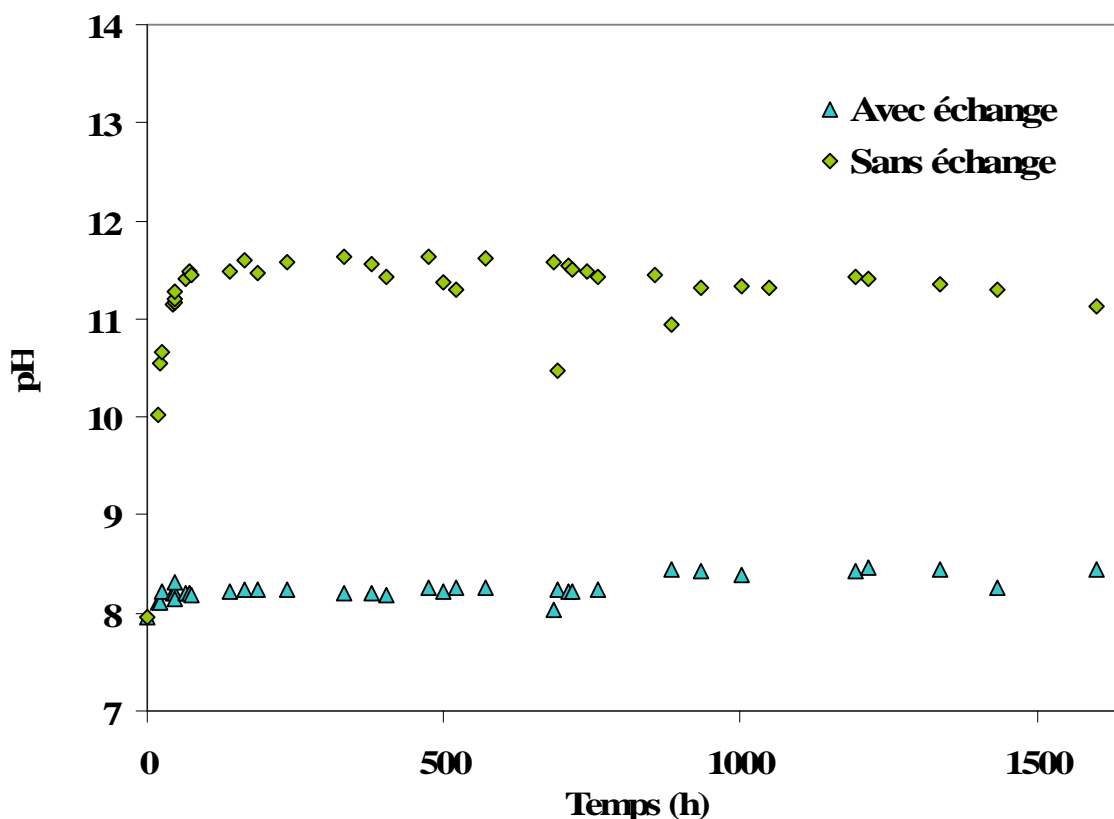


Figure 3.28 – pH des lixiviats en sortie de la cellule de lixiviation lors des essais à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons

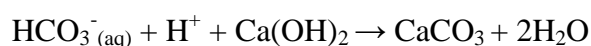
3.3.5 Synthèse des résultats

3.3.5.1 La maturation à 80°C et 70 bar

Quel que soit le mode de maturation, avec ou sans échange, les pâtes de ciment sont fortement hydratées et contiennent les hydrates suivants : C-S-H dont le rapport C/S est d'environ 2 (donc supérieur à ce qui est mesuré à 25°C et 1 bar), portlandite, hydrogrenats (hydrogrossulaires et katoïte) et monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les échantillons « sans échange » ne présentent pas d'altération chimique durant la maturation puisqu'ils sont maturés pratiquement en système clos (seul un trou de petit diamètre ayant été pratiqué dans les flacons pour maintenir l'échantillon en équilibre avec la vapeur d'eau saturante). Toutefois, ces échantillons qui ont été découpés après la maturation, présentent une zone altérée mais cette altération n'est pas chimique, elle doit être mécanique. Cette dernière, qui serait provoquée par la découpe des échantillons avant l'expérience de lixiviation, a une épaisseur d'environ 150 micromètres.

De façon opposée, les échantillons « avec échange » présentent une zone à la surface ayant commencé à se lixivier et qui a donné naissance à une couche de surface composée de calcite. Ce dernier point est certainement favorisé par les conditions statiques de maturation. Les diagrammes de diffraction ainsi que les courbes d'analyses thermiques indiquent que cette dégradation résulte de la dissolution partielle de la portlandite ainsi que de la décalcification partielle des C-S-H. Ce phénomène est lié au fait que le pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment est d'environ 13 alors que celui de la saumure est de 7,7. Il y a donc un gradient de concentration en éléments (essentiellement de calcium et ions hydroxydes) qui induit une diffusion ionique entre la pâte de ciment et la solution agressive. Cette diffusion ionique crée des conditions de déséquilibre entre les phases présentes dans le matériau et la solution interstitielle de celui-ci. L'équilibre est donc rétabli par dissolution de certaines phases comme la portlandite dans ce cas précis, ou la précipitation d'autres phases [FAU,96] [ADE,92]. De plus, le dioxyde de carbone dissous dans la saumure peut également être responsable de la dissolution de la portlandite, conduisant à la formation de calcite selon l'équation suivante :



Cette carbonatation de la portlandite est en accord avec les analyses en DRX et en thermogravimétrie pour la surface de la pâte de ciment qui est constituée de calcite.

3.3.5.2 Comportement en lixiviation à 80°C et pression atmosphérique

Echantillons « sans échange »

Après trois mois de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique, les échantillons « sans échange » ont été fortement dégradés, avec une épaisseur totale lixiviée de 7 mm, qui correspond au front de dissolution de la portlandite. Cette épaisseur lixiviée est très importante comparativement à ce qui a été observé auparavant. Ainsi, Kamali [KAM-03] avait observé des épaisseurs dégradées seulement de 3,5 mm au bout de 114 jours de lixiviation pour des pâtes ciment ($E/C = 0,4$) avec de l'eau pure. En dépit des conditions différentes de lixiviation, l'épaisseur de la zone dégradée des échantillons « sans échange » semble donc très importante. Une hypothèse pour expliquer ce résultat pourrait être basée sur l'impact de la découpe des échantillons qui, en créant une zone mécaniquement fragilisée sur les 150 premiers micromètres, pourrait accélérer la diffusion des ions.

La microstructure présente trois zones notées de 1 à 3 en passant respectivement du centre au bord des échantillons :

- Zone 1, située au cœur des monolithes contenant les hydrates observés avant la lixiviation avec notamment la présence de portlandite (20 %),
- Zone 2, correspondant à une première zone dégradée où la portlandite est absente et où le rapport C/S de C–S–H a diminué de 2 à 1,5,
- Zone 3, correspondant à une deuxième zone dégradée caractérisée par des rapports C/S faibles, d'environ 0,8, indiquant une structure proche de celle de la tobermorite, mais aussi par la disparition du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les zones dégradées présentent également une augmentation de leur macroporosité liée à la dissolution des phases.

Echantillons « avec échange »

Après 3 mois de lixiviation, les échantillons « sans échange » ont été très faiblement dégradés sur une épaisseur d'environ 250 μm . En effet, la couche de surface constituée de calcite formée lors de la maturation, s'est davantage développée durant la phase de lixiviation, formant ainsi une « croûte » à la surface des monolithes qui ralentit voire même stoppe la

diffusion, et donc, limite la dégradation. Ceci est parfaitement mis en évidence par le fait que l'épaisseur dégradée reste constante entre 1 et 3 mois de lixiviation contrairement aux échantillons « sans échange ». Ainsi, au début de l'expérience, avant que la couche de calcite soit efficace, la zone dégradée s'est accrue pour atteindre en moyenne une valeur de 250 μm . La portlandite est totalement dissoute dans cette zone.

L'effet limitant de la couche de calcite est aussi mis indirectement en évidence au niveau des zones de contact entre le cube et son grillage support. En effet à ce niveau, on observe la présence de vacuoles épaisses de 500 micromètres, signe que la couche de calcite a eu plus de difficulté à faire une couche homogène et protectrice à ce niveau. La littérature renseigne bien l'effet de couche minérale limitant la diffusion, et ce phénomène a été observé lorsqu'une pâte de ciment est soumise à la lixiviation par les eaux minéralisées [VER,02] [KAM,03a]. Ainsi, cette précipitation à la surface de ces pâtes de ciment est due à la saturation locale en calcium vis-à-vis du carbonate de calcium à l'interface ciment/saumure.

3.3.5.3 Conclusion

Les conditions de cure sont donc des facteurs clés influençant ultérieurement le mécanisme et la cinétique de lixiviation des pâtes de ciment. Donc le comportement à long terme du matériau est tributaire des conditions d'hydratation et de maturation, spécifiquement si la solution lixiviante induit la formation d'une couche protectrice carbonatée à l'interface ciment/roche. Avec la saumure utilisée pour l'étude, une couche de calcite est apparue et a donc joué un rôle majeur sur le transport du fluide dans le matériau, et aussi sur le taux de lixiviation. Toutefois cette dernière a été générée en conditions statiques, et des conditions dynamiques certainement observées dans un environnement de puits pourraient conduire à un résultat différent. Il convient également d'ajouter que des précipités ont également été retrouvés au fond des flacons après lixiviation des pâtes de ciment, essentiellement pour les échantillons « sans échange ». Un diagramme de diffraction des rayons X est présenté dans l'annexe 3. Il met en évidence la présence d'halite, d'aragonite, de calcite magnésienne ainsi que de sylvite (KCl). La saumure devient donc légèrement sursaturée vis-à-vis de ces phases en température. Cependant ces précipitations n'ont presque pas modifié la composition de la saumure durant les essais de lixiviation à la vue du volume de solution utilisé lors des essais de lixiviation et la faible quantité de ces sels qui a été formée.

3.4 Effet d'une pression de 70 bar sur le comportement en lixiviation de pâtes de ciment ($E/C = 0,44$) durant 1 mois à 80°C

Les lixiviations à 80°C et pression atmosphérique nous ont permis de mieux définir la durée des expériences de lixiviation pour les échantillons de pâte de ciment. Après un mois de lixiviation, les échantillons « sans échange » étaient suffisamment dégradés pour pouvoir réaliser des analyses sur les différentes zones. Ainsi, les échéances des lixiviations à 80°C et 70 bar ont été fixées à un mois, ce qui permet également d'effectuer les essais dans des délais raisonnables puisque les deux types d'échantillons ne peuvent être lixiviés en parallèle. Nous ne disposons en effet que d'une seule cellule de lixiviation en température et pression. Le débit de circulation de la saumure est fixé à trois litres par jour, 90 litres de fluides sont donc utilisés pour chaque essai. Ainsi, le renouvellement de la solution dans la cellule est bien plus rapide que celui utilisé lors des essais de lixiviation à pression atmosphérique ce qui peut conduire à des différences additionnelles à l'effet de la pression. Une différence supplémentaire peut également provenir de l'interaction entre les échantillons dans la cellule HP-HT contrairement au dispositif utilisé à pression atmosphérique.

3.4.1 Observation visuelle des pâtes de ciment lixiviées « avec » et « sans échange »

Les observations visuelles confirment qu'en fonction de l'emplacement dans la cellule, les échantillons lixiviés pouvaient présenter des différences au niveau des épaisseurs dégradées pour les échantillons « sans échange » qui subissent une plus forte dégradation (figure 3.29) : l'échantillon situé en haut du porte-échantillons est moins dégradé à cause de la composition de la saumure, qui est davantage chargée en hydroxyde de calcium vers le haut de la cellule de lixiviation, comparativement à l'échantillon du bas de la cellule. Il semble en effet que l'échantillon du bas de la cellule ne présente que deux zones d'altération (zones 2 et 3) alors que l'échantillon du haut de la cellule présente toujours trois zones comme observé à pression atmosphérique. Ainsi, les analyses ont été effectuées sur les échantillons situés en haut et en bas de la cellule.

De façon opposée, les échantillons « avec échange » en bas et en haut de la cellule ne présentent pas de différences visibles donc seul l'échantillon en haut de la cellule est représenté dans la figure 3.29 : ce dernier contient uniquement deux zones.

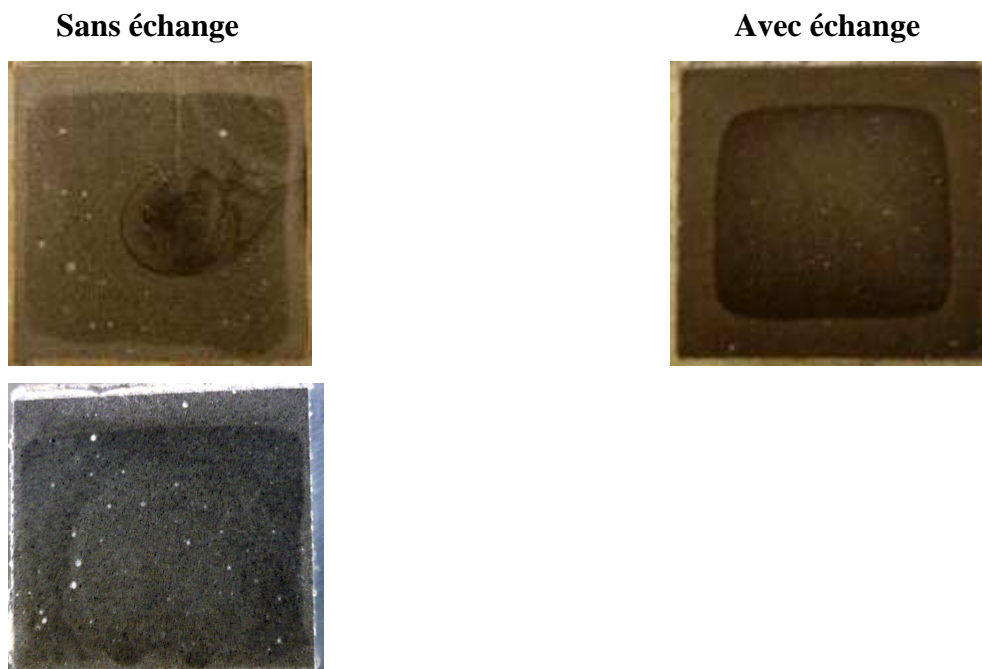


Figure 3.29 – Photographies des sections polies des échantillons « sans échange » (à gauche en haut : échantillon situé en haut dans la cellule ; en bas : échantillon situé le plus en bas dans la cellule) et « avec échange » (à droite) lixiviés un mois à 80°C et 70 bar par la solution saline

Les deux types d'échantillons apparaissent plus fortement dégradés par rapport aux essais effectués durant un mois à pression atmosphérique notamment pour les échantillons « avec échange ». Pour ce dernier, il faudra également déterminer si les deux zones observées correspondent aux zones 1 et 2, ou bien 2 et 3 qui seraient significatives d'une détérioration équivalente à l'échantillon « avec échange ».

3.4.2 Echantillon « sans échange » lixivié un mois

L'échantillon « sans échange », situé le plus haut dans le panier lors de la lixiviation, présente trois zones distinctes après un mois de lixiviation à 80°C et 70 bar (figure 3.30). Ceci est cohérent avec ce qui avait été trouvé lors de la lixiviation après 3 mois à pression atmosphérique, mais semblerait indiquer que la pression accélérerait le mécanisme de

lixiviation : à un mois à pression atmosphérique, deux zones dégradées seulement étaient observées (l'apparition d'une troisième zone altérée ne se produisant qu'à trois mois).

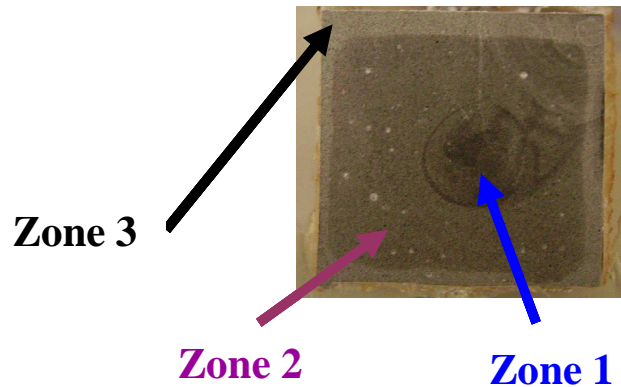


Figure 3.30 – Image de l'échantillon « sans échange » après 1 mois de lixiviation à 80°C et 70 bar

➤ Analyses thermogravimétriques

Sur la figure 3.31, on remarque que la portlandite est toujours présente dans la zone 1 avec une quantité de 20 % équivalente à ce qui était trouvé avant la lixiviation ; cette zone est donc un reliquat de zone saine. Deux pics attribués aux carbonates et situés à des températures supérieures à 750°C sont également visibles. Ceci correspond à des teneurs faibles voisines de 3 % déjà mises auparavant en évidence dans le cœur sain.

La portlandite est encore détectée dans la zone 2, qui correspond à la première zone dégradée. Elle a seulement été partiellement dissoute pour atteindre une quantité moyenne d'environ 14 %. Cette zone 2 contient un peu plus de carbonates (entre 5 et 7 %).

La portlandite a été totalement dissoute dans la zone 3 qui ne contient plus qu'un pic correspondant à la calcite. Ainsi, il doit exister un gradient de concentration en portlandite dans la zone 2 entre 0 % et 20 %.

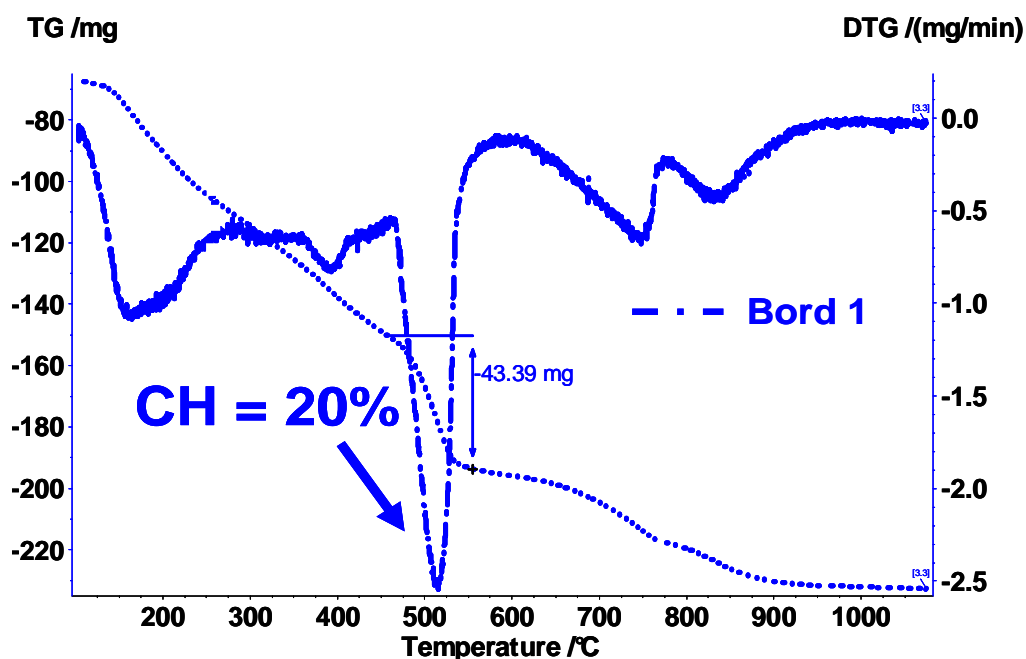


Figure 3.31 – Courbe DTG de la zone 1 (au centre) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

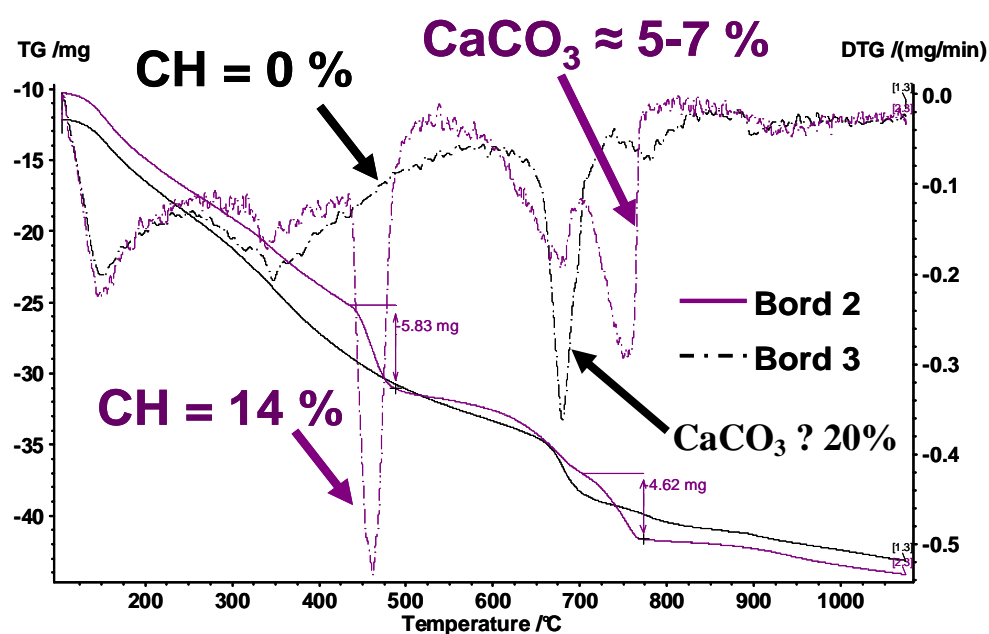


Figure 3.32 – Courbes DTG de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe) de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

➤ Analyse par porosimètre au mercure

Les mesures effectuées au porosimètre au mercure indiquent que la porosité au niveau de la zone 2 n'est que de 23 %, ce qui est une valeur plus faible qu'après maturation où la valeur atteint en moyenne 28 %. La réduction de porosité peut s'expliquer par la présence des carbonates de calcium dans cette zone et également la poursuite de l'hydratation des grains de ciment non encore hydratés. Des mesures de porosité totale n'ont pas pu être réalisées dans les zones 1 et 3 faute de matière suffisante.

➤ Analyses au MEB/EDS

La figure 3.33 montre les profils de concentrations en calcium et silicium entre la zone 2 et la zone 3. Les deux pics très élevés de silicium indiquent la présence de grains de carbure de silicium (SiC) inclus dans les bulles d'air non remplies de résine lors du polissage de la section. En effet même si les sections polies sont nettoyées à l'éthanol dans une cuve à ultrasons, il peut subsister du SiC dans les bulles. La diminution de la concentration en calcium dans le bord externe (zone 3) indique que ce dernier est plus dégradé que la zone 2.

Nous avons étendu les investigations dans les différentes zones afin de trouver une explication sur le fait que la zone 2 semble moins poreuse en dépit d'une dissolution partielle de la portlandite.

La figure 3.34 permet de mettre en évidence les principales différences de textures dans chaque zone. La zone 1 (cœur sain) présente une porosité plus élevée que la zone 2, avec les vestiges d'anciens grains de phases anhydres complètement hydratés puis partiellement redissous (grains de Hadley). Dans la zone 2, les analyses EDS montrent que la portlandite est toujours présente et que les rapports C/S des C-S-H atteignent des valeurs de 1,5 plus faibles que dans le cœur sain. Cette zone a donc été soumise au phénomène de lixiviation, de manière partielle, mais comme il reste de la portlandite, il n'est pas facile d'expliquer cette diminution du C/S des C-S-H comparativement au cœur sain (C/S voisin de 2). Cependant il semble qu'il n'y ait plus de zonation avec des fronts nets comme cela a pu être observé lors des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique.

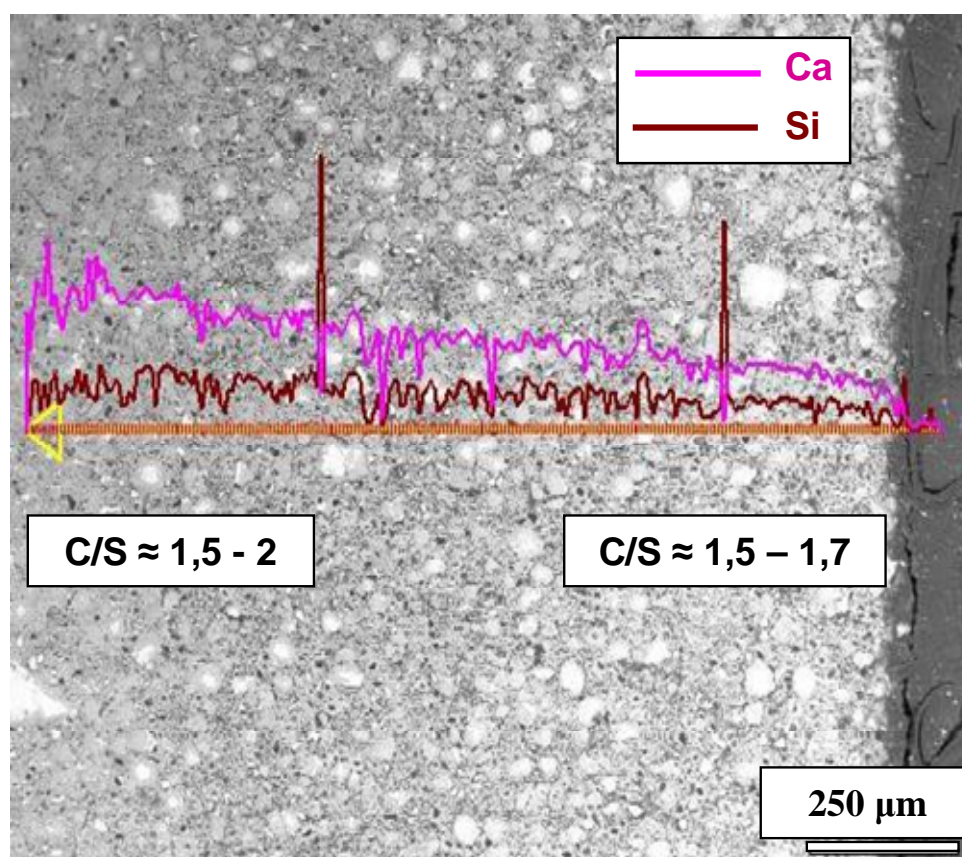
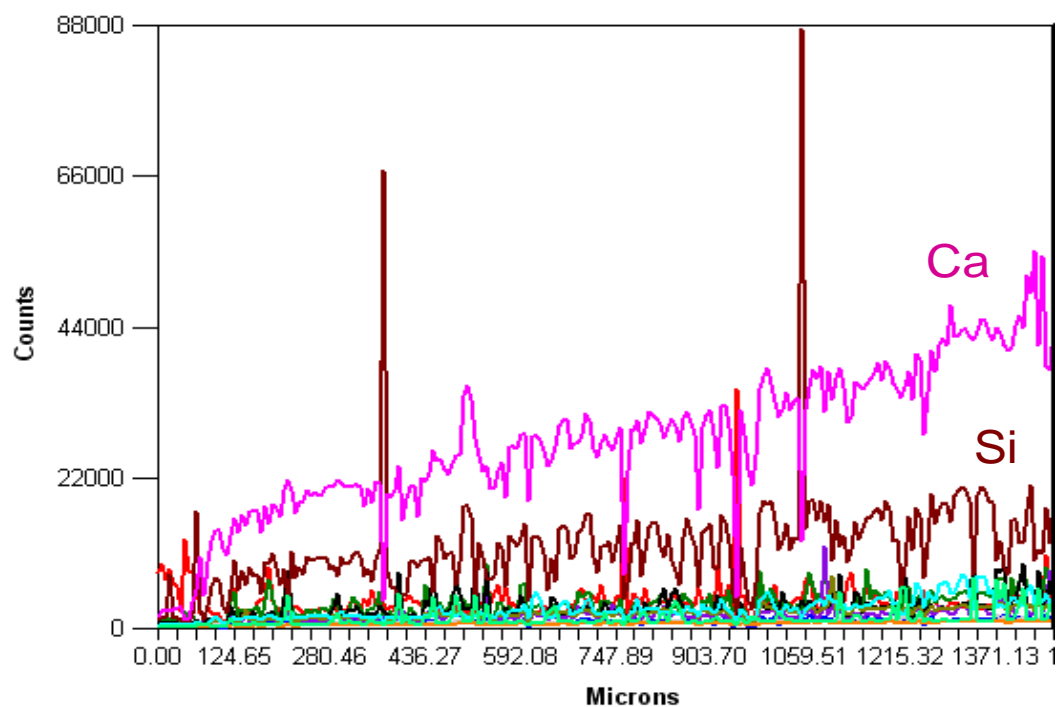


Figure 3.33 – Profil des concentrations en calcium et silicium (en haut) reporté sur l'échantillon, à la limite zone 2 – zone 3 (en bas)

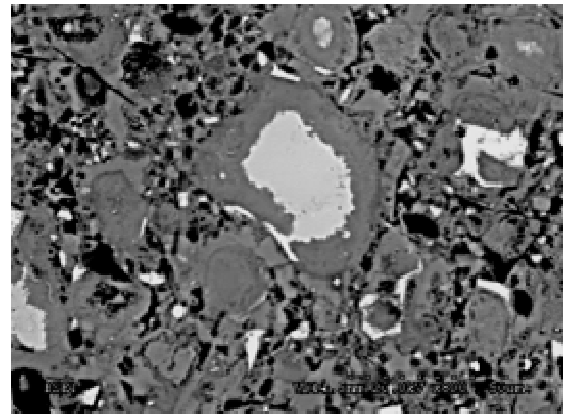
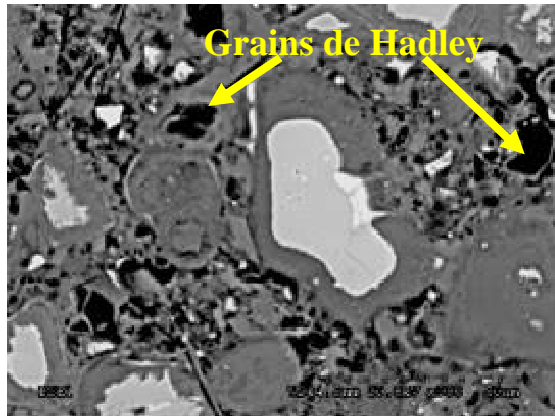
Les observations effectuées dans la zone 2 permettent aussi de voir la présence d'une phase aluminat de type katoïte-hydrogrossulaires autour des grains anhydres, que l'on retrouve également dans la zone 3 (zone la plus externe). De plus, les grains de Hadley observés dans la zone 1 sont en partie remplis par une phase ayant précipité après leur formation dans la zone 2. Les pointés chimiques à la sonde EDS ont permis de déterminer cette phase, qui serait de l'ettringite certainement mélangée à de l'AFm. Ce résultat est surprenant et la RMN de l'aluminium présentée après, confirmera ou infirmera ces analyses. Toutefois à pression atmosphérique, il est connu que l'apport d'ions carbonates (ce qui est le cas dans la zone 2) permet de stabiliser l'ettringite par formation de monocarboaluminate de calcium hydraté à la place du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

La figure 3.35 indique que l'échantillon ne possède pas de couche protectrice de calcite, ce qui est semblable aux lixiviations effectuées à pression atmosphérique. Cette observation implique également que les carbonates de calcium détectés en ATG dans les zones 2 et 3 se trouvent au sein du matériau et non au bord même si les quantités peuvent être notables (environ 20 % pour la zone 3), mais ne forment pas une couche protectrice. Cette observation renforce l'hypothèse émise auparavant d'une diffusion plus rapide des carbonates avec une pression de 70 bar.

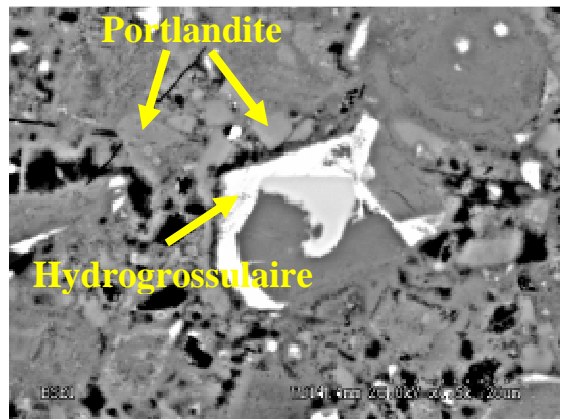
On peut donc supposer que la plus faible densité de la zone 2 est due à la précipitation de carbonate de calcium et de phases secondaires comme l'ettringite qui colmatent petit à petit la porosité et ainsi limitent progressivement la dissolution de la portlandite et la décalcification locale des C-S-H.

Ce phénomène est cependant transitoire, il réduit la cinétique des réactions de carbonatation mise en jeu puisque que la zone 3 est plus altérée (la portlandite s'est complètement dissoute et a été largement transformée en calcite). Les expériences effectuées par Rimmelé et al. [RIM,08] avec une pression plus élevée et dans des conditions supercritiques vis-à-vis de CO₂, ont de fortes ressemblances avec les nôtres, tout en conduisant à des attaques plus avancées : carbonatation complète de l'échantillon avec des zones plus ou moins poreuses en fonction de la progression de la carbonatation mais aussi présence de zones concentriques d'altération plus ou moins homogènes.

- Zone 1 :



- Zone 2 :



- Zone 3 :

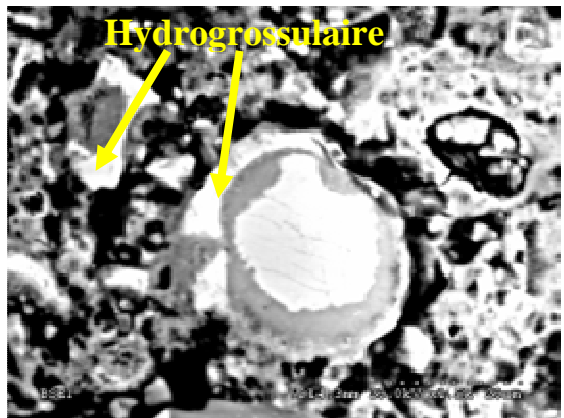
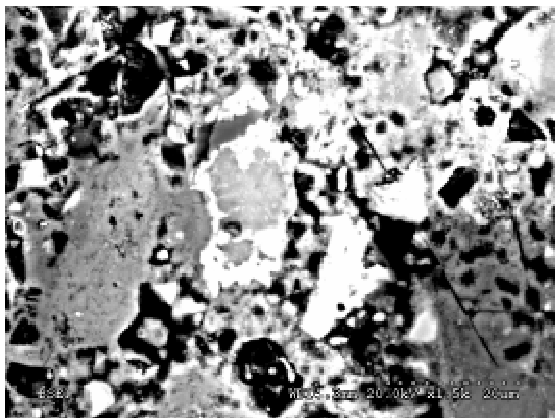


Figure 3.34 – Images BSE de la zone 1 (centre de l'échantillon), de la zone 2 et de la zone 3 (zone la plus externe de l'échantillon)
(Grandissement identique de 1500 x pour chaque micrographie)

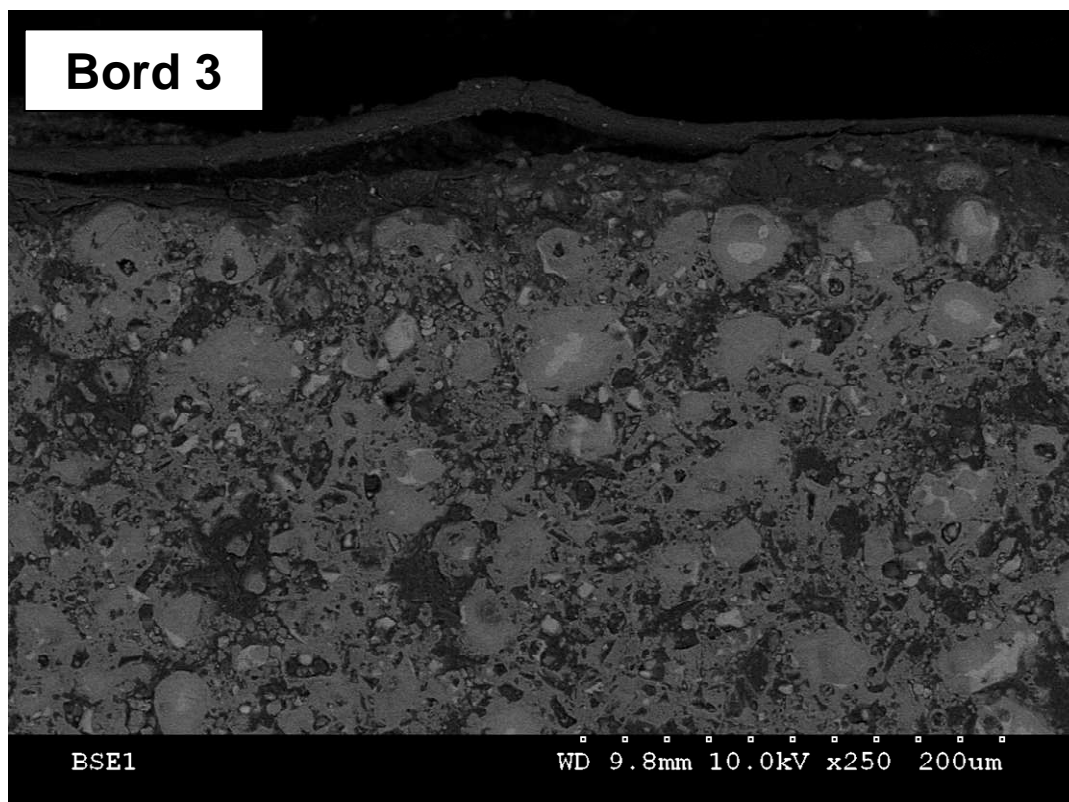
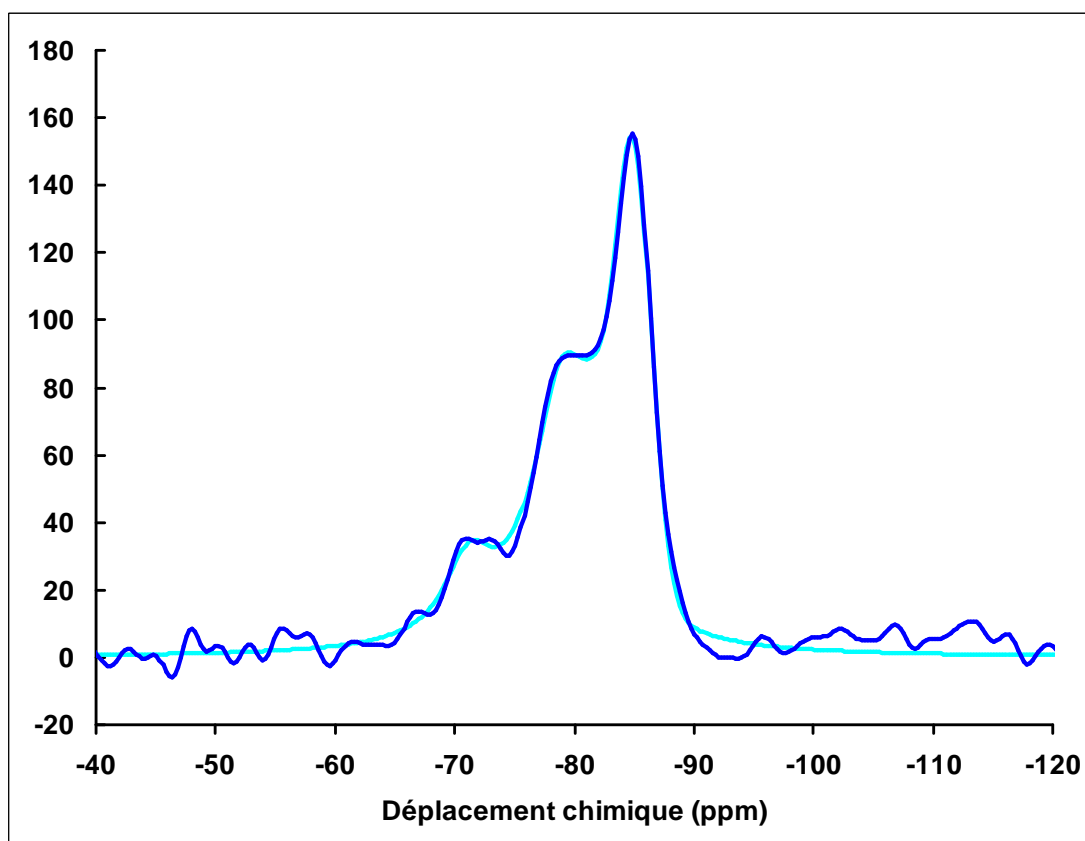


Figure 3.35 – Image BSE de la zone 3, à l’interface résine/échantillon

➤ **RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al dans la zone 2**

La figure 3.36 montre le spectre RMN du silicium pour la zone 2 d’un échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar. Le taux d’hydratation estimé est de 0,89 (Tableau 3.11) et la longueur moyenne des chaînes de tétraèdres est de 3,11 : ces valeurs sont très proches de celles trouvées pour l’échantillon uniquement mûré avant de lancer l’expérience de lixiviation.



**Figure 3.36 - Spectre de ^{29}Si de la zone 2 pour une pâte de ciment « sans échange »
lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (en bleu foncé) et modèle associé permettant de calculer
la répartition du silicium dans les phases (bleu clair)**

	%	ppm
Q0	10,7	-71,20
Q1	42,4	-78,93
Q2	30,3	-84,97
Q2L	16,6	-81,75

**Tableau 3.11 – Répartitions des tétraèdres de silicium dans le bord 2 de l'échantillon
« sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar**

La figure 3.37 montre le spectre RMN de l'aluminium (bleu foncé) et le modèle (bleu clair) ayant permis de calculer les quantités des différentes phases présentes dans cette zone de l'échantillon (Tableau 3.12). Ces quantités confirment bien, d'une part, la part encore importante de la phase hydrogrossulaire dans cette zone, et d'autre part la présence d'un pic à 13,7 ppm correspondant au pic de résonance de l'ettringite ainsi qu'une forte quantité de phase AFm (quantité plus importante qu'après maturation (cf. tableaux 3.8)).

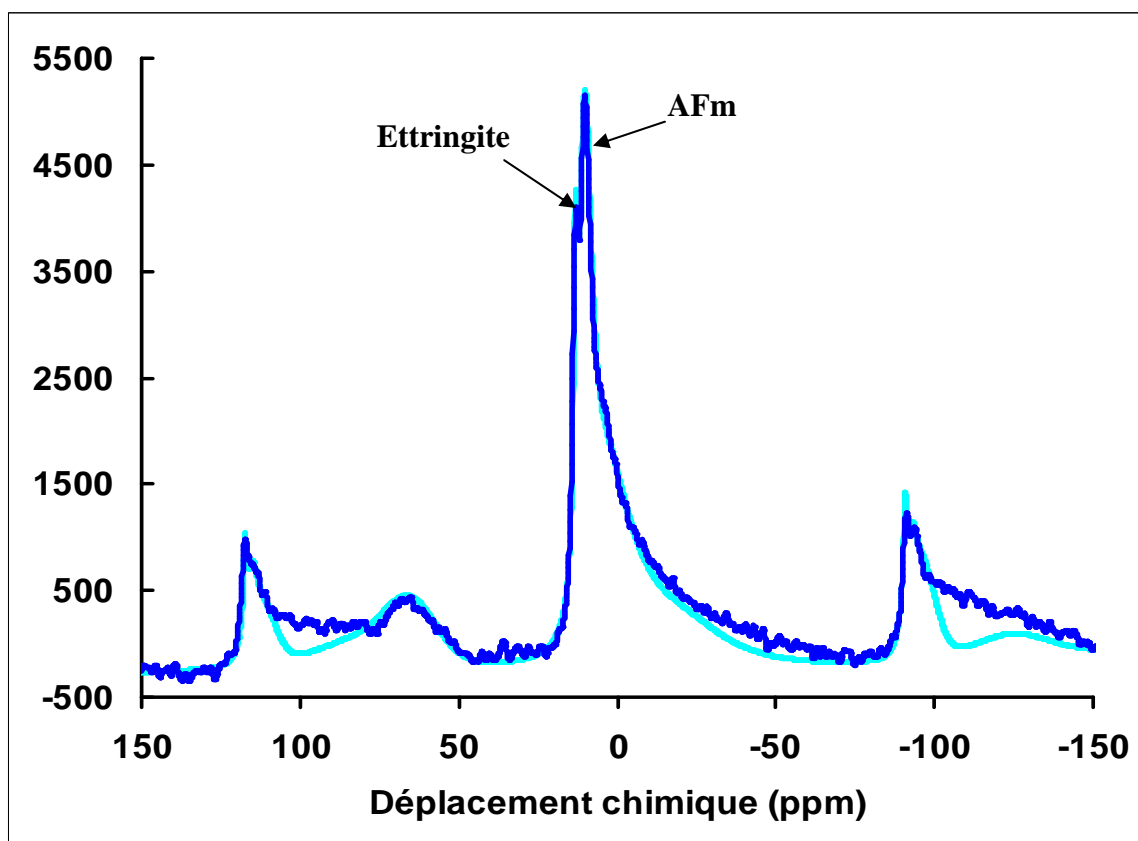


Figure 3.37 - Spectre de ^{27}Al et modèle des pâtes de ciment sans échange lixiviées 1 mois à 80°C et 70 bar

ppm	phases	%
80,69	Al(IV) : $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$	0,0
66,82	Al(IV) : C-S-H	15,1
35,51	Al(V) : C-S-H	1,5
10,5	AFm	28,1
5	Hydrogrossulaire	45,6
12,5	Katoïte	4,9
13,7	Ettringite	6,2

Tableau 3.12 – Répartitions de l'aluminium dans le bord 2 de l'échantillon « sans échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

Ainsi, les observations de la microstructure par MEB sont confirmées : il existe bien dans la zone 2 une précipitation de phases secondaires additionnelles à la calcite, sous forme d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté.

3.4.3 Échantillons « avec échange » lixiviés un mois à 80°C et 70 bar

Pour ce type d'échantillons, deux zones sont observées. L'épaisseur de la zone la plus externe mesurée à l'œil nu est de 2,5 mm (Figure 3.38). Toutefois il conviendra de recourir à des analyses physico-chimiques pour savoir si les deux zones correspondent aux zones 1 (cœur sain) et 2 (zone dégradée) ou bien aux zones 2 (zone dégradée interne) et 3 (zone encore plus dégradée externe). Puisque ce dernier cas représentatif d'une altération plus marquée est observé pour les échantillons « sans échange » placés au bas de la cellule HP-HT. Quelle que soit l'hypothèse valide, comme l'épaisseur de la première zone est environ 10 fois plus épaisse que celle observée pour le même échantillon lixivié à pression atmosphérique, on retrouve aussi, pour les échantillons « sans échange », une accélération de la cinétique de dégradation avec une augmentation de la pression.

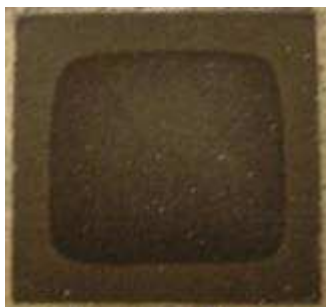


Figure 3.38 – Photographie d'une pâte de ciment avec échange lixiviée 1 mois à 80°C et 70 bar (échantillon situé en haut du porte-échantillons)

3.4.3.1 Analyses thermiques

La zone centrale contient environ 17 % de portlandite, ce qui est plus faible que le témoin contenant 20 % (échantillon avant lixiviation). Si cette teneur en portlandite n'est pas un artefact, il n'y aurait donc plus de zone non altérée dans cet échantillon qui présenterait donc uniquement deux zones dégradées équivalentes aux zones 2 et 3 des échantillons « sans échange ». Ceci indiquerait une dissolution partielle de la portlandite, mais dans des proportions plus faibles que pour la zone 2 de l'échantillon « sans échange » contenant en moyenne 14 % de portlandite.

La zone 3 ne contient pas de portlandite comme observé pour l'échantillon « sans échange ». La calcite représente environ 25 % du matériau d'après la courbe DTG : ceci est également cohérent avec la zone 3 des échantillons « sans échange ».

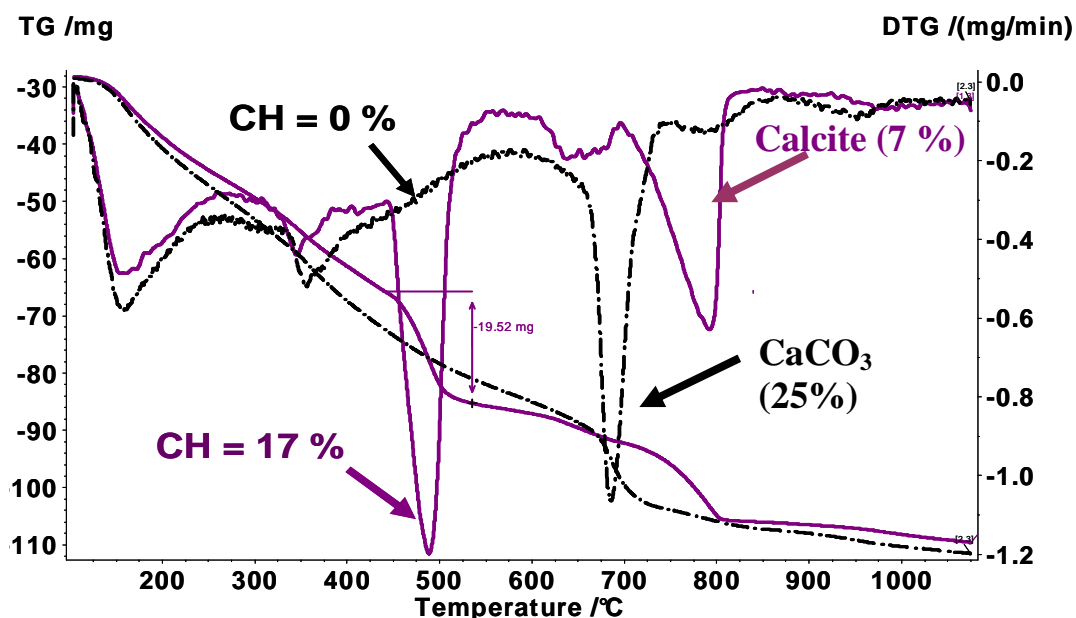


Figure 3.39 – Courbes DTG du centre et du bord de l'échantillon « avec échange »
lixivié un mois à 80°C et 70 bar

3.4.3.2 Observations au MEB et analyses EDS

Les observations au MEB couplées aux analyses EDS confirment les observations macroscopiques et la présence de deux zones (figure 3.40). Les rapports C/S des C-S-H sont en moyenne de 2 dans la zone centrale de l'échantillon et compris entre 1,5 et 1,8 dans la zone périphérique, signe d'un début de décalcification de C-S-H.

Les observations ainsi que des analyses ponctuelles à la sonde EDS ont permis de retrouver une couche de calcite tout autour des échantillons « avec échange ». Son épaisseur oscille entre 30 μm et 50 μm . Cette épaisseur est plus faible que celle retrouvée après lixiviation d'un mois à 80°C et à pression atmosphérique sur ce type d'échantillons, où la couche de calcite avait une épaisseur moyenne de 60 μm , avec des épaisseurs plus élevées à certains endroits des échantillons (où la couche atteignait 100 μm). Néanmoins il convient de rappeler que les

conditions de lixiviation sont différentes au niveau du débit et donc de la vitesse de renouvellement de la solution lixiviante.

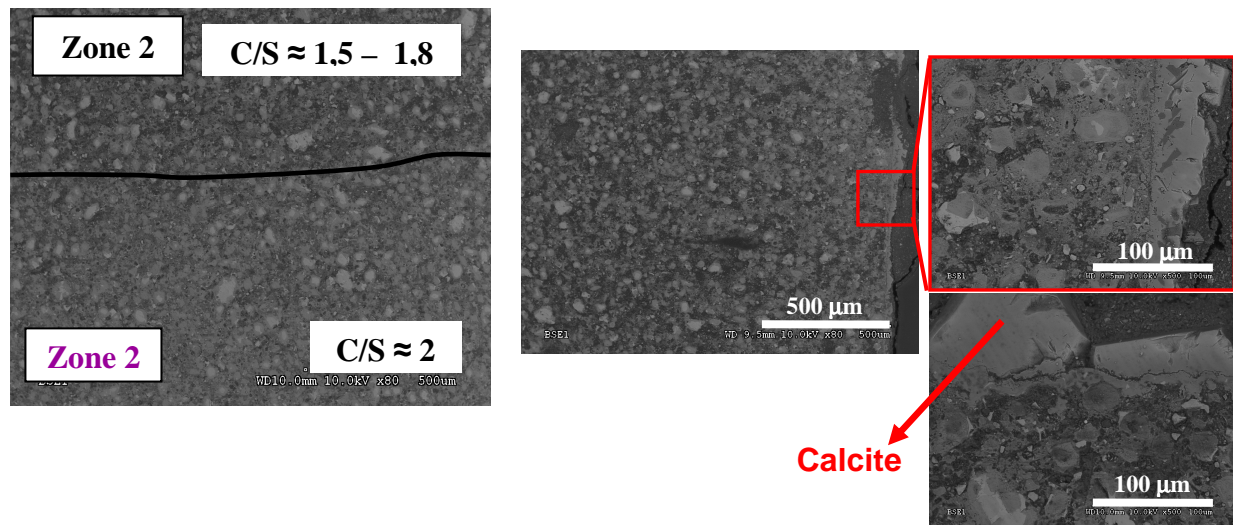


Figure 3.40 – Image BSE de l’interface zone 2/ zone3. La croûte de calcite est visible sur le pourtour de l’échantillon (zone 3)

Toutefois la présence de cette couche de calcite n’induit pas un ralentissement de la cinétique de dégradation avec une pression de 70 bar contrairement à une pression de 1 bar. Cette observation renforce l’hypothèse déjà énoncée à plusieurs reprises, d’une accélération de la cinétique de lixiviation par la pression.

3.4.3.3 Diagrammes de diffraction des deux zones

Les diagrammes de diffraction (figure 3.41) indiquent la persistance des principales phases hydratées contenues dans la pâte de ciment avant lixiviation au centre de l’échantillon. Ceci n’est pas contradictoire avec l’hypothèse considérant que le centre de l’échantillon correspond à une zone 2 (altérée). En effet, les phases autres que la portlandite se dissolvent après cette dernière et il reste encore 17 % de portlandite dans cette zone.

Le bord de l’échantillon ne contient plus de portlandite comme également indiqué par DTG. Par contre, le pic dominant dans cette zone est celui d’un polymorphe de la calcite. La quantité de calcite trouvée dans cette zone est trop importante pour simplement correspondre à la fine couche de calcite trouvée sur le pourtour des monolithes de pâte de ciment. Ainsi,

comme dans le cas des échantillons « sans échanges », une partie importante de calcite va précipiter au sein de la matrice dans cette zone.

La brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) est également présente dans cette zone dégradée en quantité moindre.

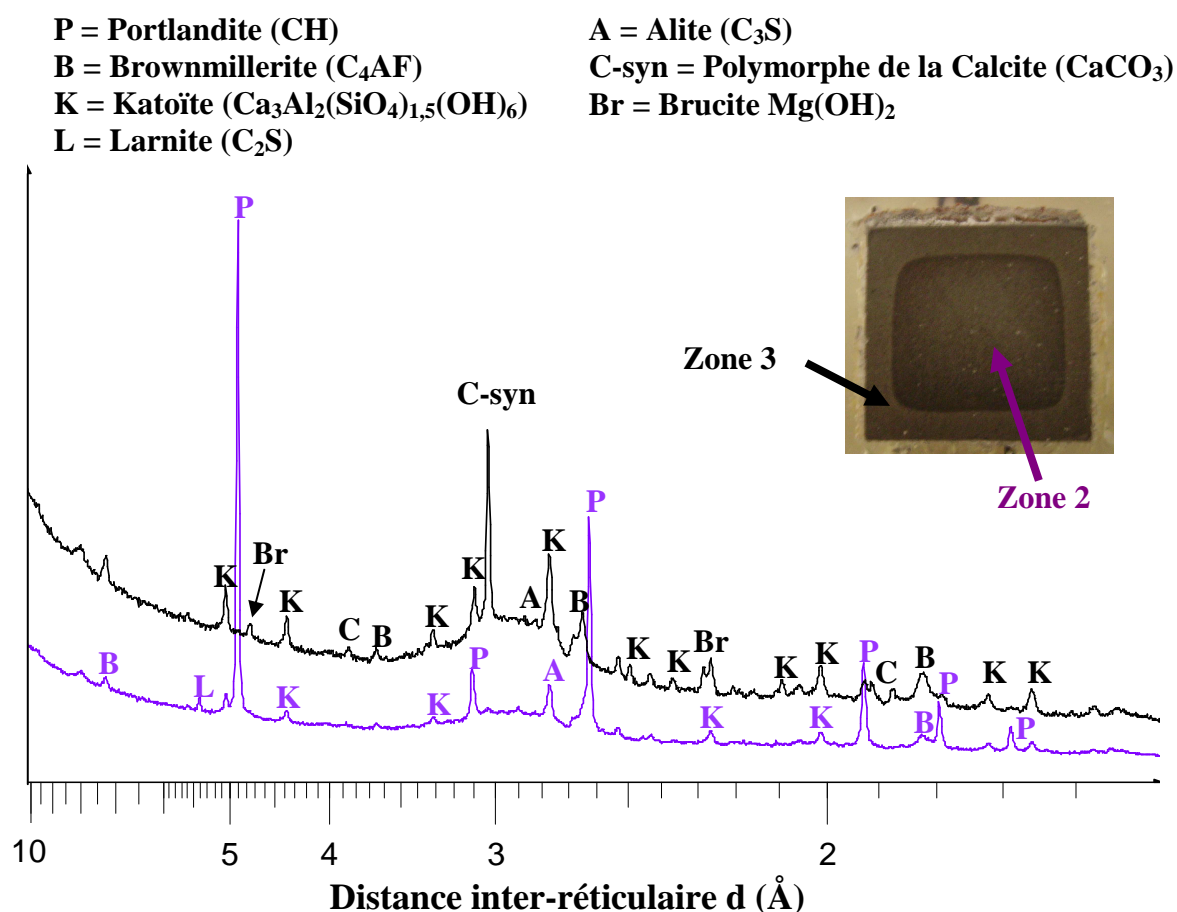


Figure 3.41 – Diagrammes de diffraction du cœur (représenté en mauve en bas) et du bord (en noir en haut) de l'échantillon « avec échange » lixivié un mois à 80°C et 70 bar

3.4.4 Synthèse des résultats de lixiviation avec une pression de 70 bar

Une pression de 70 bar a un impact notable sur la lixiviation des pâtes de ciments en accélérant notablement cette dernière quelque soit le type de maturation. L'accélération est plus forte pour l'échantillon « avec échange » puisque ce dernier est autant altéré que l'échantillon « sans échange » contrairement à la lixiviation à pression atmosphérique. Ainsi, la fine couche de calcite formée lors de la maturation des échantillons « avec échange » qui

persiste durant le test de lixiviation à 70 bar, ne constitue plus une barrière de diffusion efficace avec une pression de 70 bar contrairement à ce qui a été observé à pression atmosphérique.

Le mécanisme de lixiviation sous pression semble plus complexe comme cela a été montré par Rimmelé et al. [RIM,08] puisque la carbonatation des hydrates initiaux et les précipitations secondaires ainsi que leur carbonatation ultérieure, conduisent à avoir des fronts de carbonatation – dissolution conduisant à des zones assez hétérogènes, de porosité variable.

Ainsi, on observe une multitude d'équilibres locaux plus ou moins métastables à la place d'équilibre locaux moins nombreux et mieux définis (zonation) à pression atmosphérique. Dans de telles conditions, il n'est plus possible de déterminer l'épaisseur dégradée par un contraste chimique défini par un front net de dissolution de la portlandite, ni d'ailleurs d'utiliser un simple contraste visuel, ou le test à la phénolphthaléine

Les tests de lixiviation à 80°C et 200 bar vont nous permettre de voir si ce phénomène se reproduit et s'amplifie.

3.5 Effet d'une pression de 200 bar sur le comportement en lixiviation de pâtes de ciment (E/C = 0,44) à 80°C pendant 21 jours

Ces expériences ont eu pour but de voir si les effets de la pression observés à 70 bar étaient amplifiés à 200 bar. Cependant il existe une différence majeure entre ces deux expériences de lixiviation puisque la maturation a été réalisée dans les mêmes conditions que la lixiviation à savoir 80°C et 200 bar contrairement aux cas précédents pour lesquels les conditions de maturation étaient 80°C et 70 bar. Ce choix a été fait pour ne pas avoir de phénomènes additionnels de transformation de phases qui auraient pu être induits par le changement de pression entre maturation et lixiviation. Ainsi, dans un premier temps, nous comparerons les échantillons après maturation avec ceux déjà étudiés qui avaient été maturés à 80°C et 70 bar. Cette étape permettra de déterminer si une pression plus élevée lors de la maturation induit

des différences minéralogiques. Comme précédemment, les maturations ont été réalisées elles aussi « avec » ou « sans » échange.

3.5.1 Caractérisation des échantillons après maturation d'un mois à 80°C et 200 bar

➤ Maturation « sans échange »

La figure 3.42 montre les diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon mûré « sans échange » à 80°C–200 bar par rapport à la même pâte de ciment mûrée à 80°C–70 bar.

L'analyse comparée de ces diagrammes de DRX, indique que ces derniers sont similaires. Toutefois les pics caractéristiques de la katoïte sont plus facilement observés ce qui signifie que cette phase est mieux cristallisée. De façon opposée, les pics de portlandite sont plus larges sur les échantillons mûrés à 200 bar. Cette différence indiquerait une moins bonne cristallinité de la portlandite qu'il conviendrait peut être de corrélérer avec une quantité plus faible trouvée par ATG : 17 % au lieu de 20 %.

Ainsi, une pression de 200 bar au lieu de 70 bar n'induit pas de différences de minéralogies majeures pour une maturation sans échange. L'avancement de l'hydratation est également très élevé lors de cette maturation comme cela était le cas avec une pression de 70 bar à 80°C.

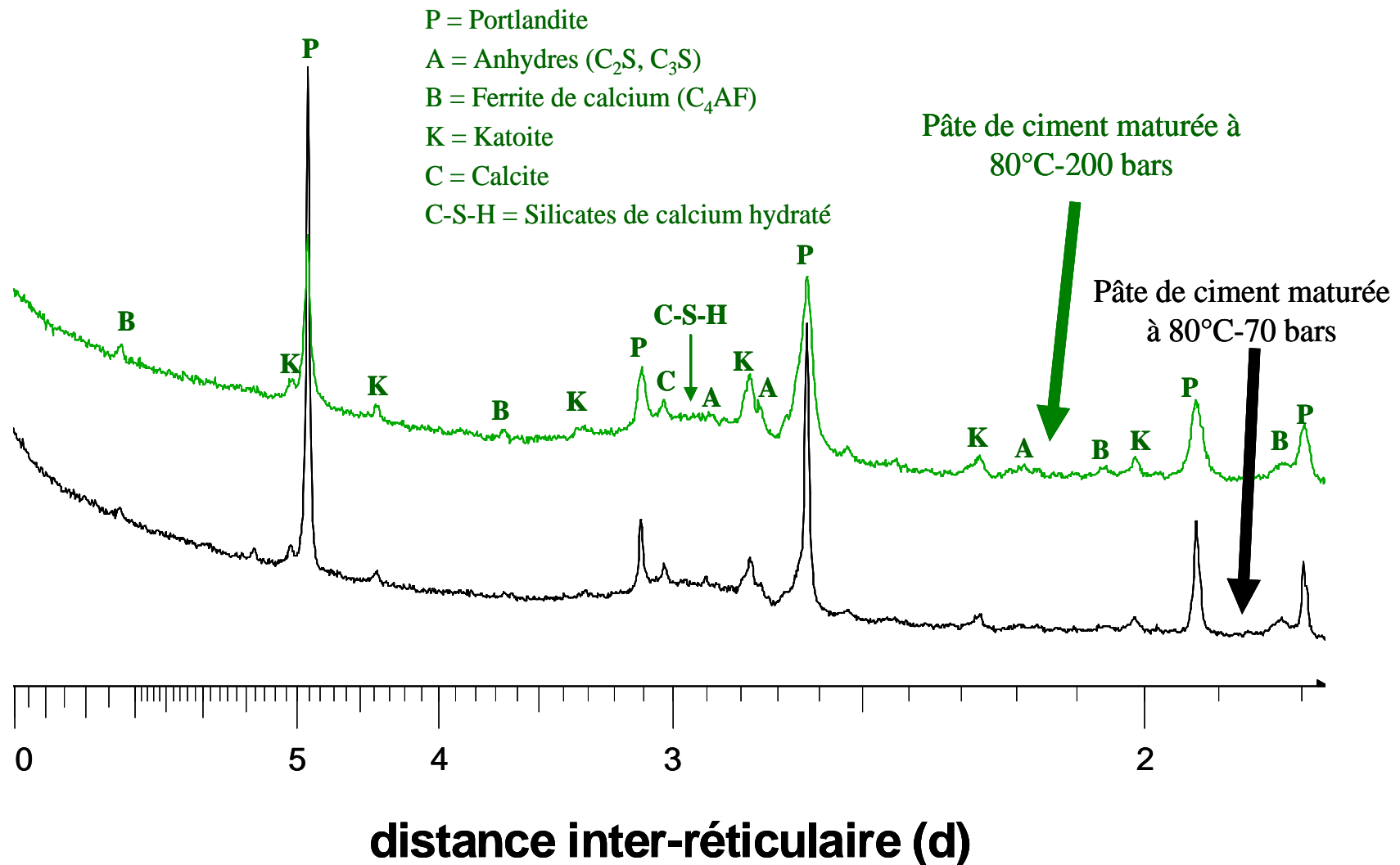


Figure 3.42 – Comparatif entre les diagrammes de diffraction pour un échantillon mûré « sans échange » à 80°C-70 bar (en noir) et le même type de pâte de ciment mûré à 80°C-200 bar (en vert)

➤ Maturation avec échange

En comparant les échantillons maturés à 80°C–200 bar par rapport à ceux maturés à 70 bar (figure 3.43), on constate que l'épaisseur dégradée moyenne est environ deux fois plus grande pour les échantillons maturés à 80°C et 200 bar (environ 200 μm). Ceci pourrait être lié à l'effet de la pression sur la vitesse de la lixiviation qui a été mis en évidence à 70 bar. Cette épaisseur dégradée de 200 μm correspond à une épaisseur moyenne puisqu'elle peut atteindre 300 μm à certains endroits.

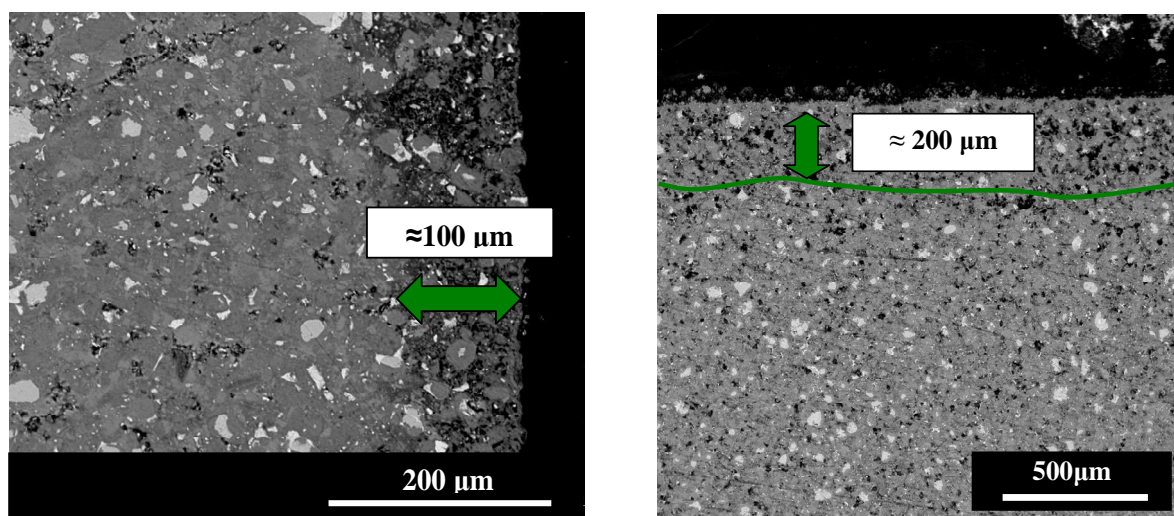


Figure 3.43 – Images BSE d'un échantillon maturé « avec échange » à 80°C–70 bar (à gauche) et d'un échantillon du même type maturé à 80°C–200 bar (à droite)

La quantité de portlandite dans le cœur sain est identique à celle trouvée dans la même zone pour l'échantillon ayant subi une maturation sans échange à savoir 17 %. Elle reste néanmoins inférieure à ce qui était trouvé lors de la maturation à 70 bar (Tableau 3.13). De façon opposée ces quantités sont similaires dans la zone dégradée.

Type de maturation	Epaisseur dégradée (μm)	Zone saine		Zone dégradée	
		Portlandite	Calcite	Portlandite	Calcite
80°C-70 bar	100	20 %	3 %	11 %	13 %
80°C-200 bar	200-300	17 %	3 %	10 %	10 %

Tableau 3.13 – Analyses ATG du bord et du cœur des échantillons « avec échange » maturés à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar

La calcite représente en moyenne 10 % de la zone dégradée après maturation à 200 bar alors que cette quantité était de 13 % pour la maturation à 70 bar. Cette valeur moyenne plus faible peut être due à la fois à une couche de calcite en surface plus fine à 200 bar (environ 40 μm) et une répartition de la calcite sur une plus grande profondeur suite à une cinétique de lixiviation plus rapide à 200 bar. De plus le volume dégradé à 200 bar étant plus élevé (environ 2 fois), la quantité de calcite précipitée dans cet échantillon est donc plus grande qu'à 70 bar malgré une quantité moyenne un peu plus faible.

3.5.2 Caractérisation des échantillons après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar

Ce temps d'essais inférieur à un mois est lié à un problème de pompe survenu 21 jours après le début des tests de lixiviation pour les échantillons « sans échange ». L'arrêt de l'essai a donc été décidé et après résolution du problème, les échantillons « avec échange » ont été lixiviés à la même échéance dans un souci de comparaison.

La figure 3.44 montre les deux types d'échantillons après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar. Les photographies pour les échantillons « sans échange » montrent l'échantillon du haut (situé en haut et à gauche) et celui du bas de la cellule (situé en bas à gauche de la figure 3.44). Comme précédemment à 70 bar, l'échantillon du haut semble moins altéré que celui du bas de la cellule. Néanmoins, contrairement à la lixiviation sous 70 bar, les deux échantillons présentent uniquement deux zones visibles à l'œil nu. Si l'on se réfère à ces zones visuelles en considérant que les deux zones correspondent à des zones 2 et 3, il apparaît que l'épaisseur de la zone 3 est de 2,5 mm après 21 jours à 200 bar, alors qu'elle était de 2 mm après un mois de lixiviation à 70 bar.

En suivant la même logique en prenant en compte les résultats obtenus à 70 bar, l'échantillon « avec échange » présente deux zones qui correspondent elles aussi aux zones 2 et 3. L'épaisseur de la zone 3 est de 2,4 mm après 21 jours à 200 bar, ce qui est comparable à celle de l'échantillon « sans échange » tout en étant supérieur à ce qui était observé après un mois à 70 bar. Toutefois cette épaisseur n'est pas uniforme, il se peut que l'échantillon ait un peu bougé sur son support et qu'il ait touché le bord de ce dernier. De plus la base des cubes, reposant sur le grillage en inox, présente également des épaisseurs lixiviées hétérogènes.

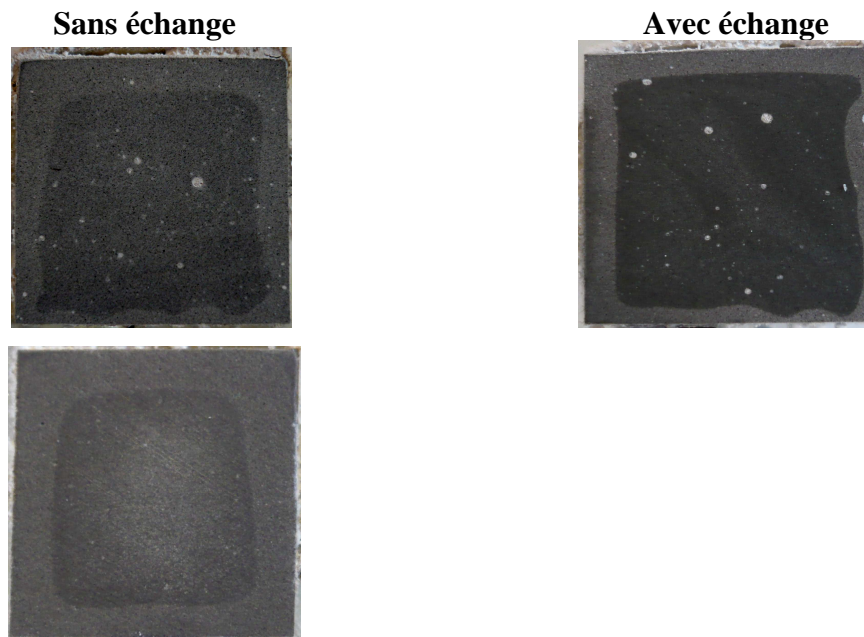


Figure 3.44 – Observation à l’œil nu des échantillons « sans échange » (à gauche avec l’échantillon du haut, en haut et celui du bas, en bas) et « avec échange » (à droite) après lixiviation de 21 jours à 80°C et 200 bar (Dimension des cubes : 20 mm)

3.5.3 Analyses thermogravimétriques pour les deux types d’échantillons

Les analyses thermogravimétriques indiquent la présence des mêmes phases pour les deux types de maturation (ainsi que les mêmes quantités), cette similitude concerne les deux zones.

La portlandite est absente dans la zone 3 et elle est présente dans la zone 2 de l’échantillon mais en quantité moindre que le témoin observé avant maturation (15 % en masse au lieu de 17 %). Ceci est cohérent avec un début de dégradation qui est représentatif de la zone 2.

Les carbonates de calcium sont majoritaires dans la zone 3 comme observé à 70 bar.

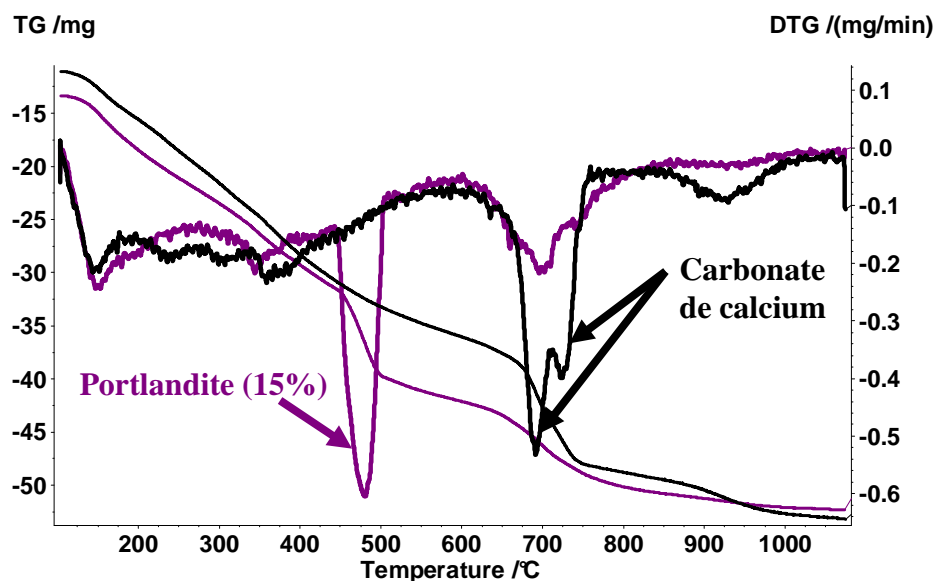


Figure 3.45 – Courbes TG et DTG des échantillons « sans échange » et « avec échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar (courbes identiques pour les deux types de maturation). Courbe violette : zone 2 = centre des échantillons – Courbe noire : zone 3 = bord altéré des échantillons

3.5.4 Observations au MEB/EDS

➤ Échantillons « sans échange »

Les analyses EDS de régions riches en C-S-H pour les zones 2 et 3 sont résumées dans le tableau 3.14. On constate que les C-S-H ne sont pas décalcifiés dans la zone où il reste encore de la portlandite comme ceci avait été observé à 70 bar. Par contre les C-S-H commencent à être décalcifiés dans la zone 3 où la portlandite est complètement dissoute. Il convient également de noter que la mesure du C/S des C-S-H dans la zone 3 est délicate car ils sont intimement mélangés avec de la calcite formée à la place de la portlandite. Ainsi, les concentrations en calcium mesurées par sonde EDS intègre une partie du calcium présent dans la calcite.

La formation de calcite à la place de la portlandite entraîne également un contraste chimique faible entre les zones 2 et 3. En effet, on n'observe plus un profil des concentrations en calcium qui augmentent brusquement dans la zone inattaquée, donc un front net de dissolution de la portlandite. Ici, les concentrations en calcium continuent également

d'augmenter dans le cœur des échantillons, ce qui laisse à penser qu'il peut y avoir un gradient de teneur en portlandite dans cette zone.

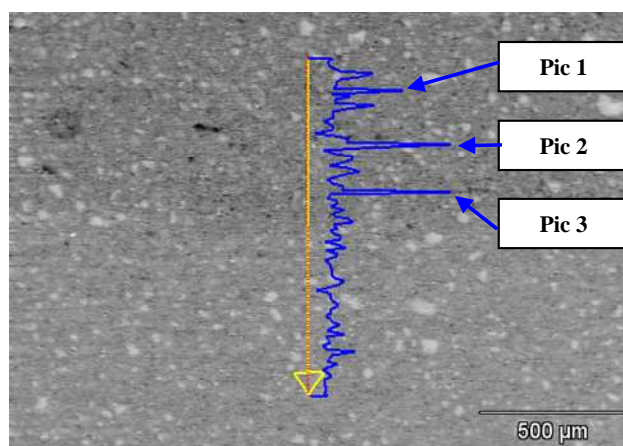
Zone 3									Zone 2			
Eléments		% atomiques							Eléments		% atomiques	
O	50,48	62,08	52,79	61,62	61,77	61,45	63,06	59,31	O	57,7	46,07	56,58
F	0,02	0		0	0	0,58	0	0	F	0		0
Na	0,13	0,31	0,46	0,34	0,59	0,55	0,74	0,25	Na	0,44	0,3	0,56
Mg	1,96	1,18	0,56	0,88	0,5	0,29	0,53	1,12	Mg	1,05	0,22	0,9
Al	3,55	0,73	0,5	0,58	0,5	0,57	0,72	0,72	Al	0,65	0,52	0,72
Si	9,74	12,31	13,27	11,64	11,2	12,58	10,38	11,27	Si	12,22	9,99	12,96
P					0,65	0,43			P			
S	1,53	0,64	0,83	0,63	0,8	0,66	0,85	0,82	S	0,93	1,05	1,02
Cl	1,16	1,51	2,08	1,75	1,64	1,64	1,25	1,82	Cl	2,24	2,17	2,24
K									K			
Ca	28,87	20,84	28,11	21,92	21,71	20,65	22,04	24,14	Ca	24,14	38,94	24,5
Ti	0,26	0,08	0,42	0,2	0,2	0,16	0,06	0,09	Ti	0,16		0,14
Cr		0,03	0,07	0,05				0,05	Cr	0,04		0,05
Mn									Mn			
Fe	2,29	0,28	0,91	0,38	0,44	0,43	0,35	0,41	Fe	0,45	0,68	0,34
C/S	3,0	1,7	2,1	1,9	1,9	1,6	2,1	2,1	C/S	2,0	3,9	1,9

Tableau 3.14 – Analyses chimiques des zones riches en C-S-H dans les zones 2 et 3 des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar

De plus, ces profils montrent que dans la zone 3, le magnésium est localement présent en plus grande concentration, associé au calcium. La composition chimique correspondante (cf. figure 3.47) indique qu'il s'agit de dolomite pour les pics n° 1 et n° 2 et de brucite pour le pic n° 3.

➤ Echantillon « avec échange »

Le tableau 3.15 donne la composition chimique mesurée par sonde EDS de zones riches en C-S-H dans les zones 2 (centre) et 3 (bord). Les analyses sont cohérentes avec celles précédemment présentées pour l'échantillon « sans échange » : le C/S de la zone 2 est supérieur à celui de la zone 3, ce qui indique que les C-S-H commencent à se décalcifier contrairement à la zone 2. Toutefois il est à noter que pour cet échantillon, le rapport C/S moyen de la zone 2 est significativement supérieur à 2. Ce rapport élevé peut être lié à la contribution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui semble être bien plus intimement mélangé aux C-S-H qu'aux pressions inférieures de maturation (Figure 3.46).



Élément	% atomique		
	Pic n°1	Pic n°2	Pic n°3
O	51,48	59,94	58,15
Mg	9,50	13,55	25,48
Al	2,08	5,11	1,29
Si	6,46	4,48	3,07
S	0,96	0,75	0,62
Cl	0,92	0,65	1,19
Ca	25,83	14,12	9,47
Ti	0,19	0,06	0,15
Fe	2,57	1,33	0,57
Total	100	100	100

Figure 3.46 – Profils des concentrations du magnésium et analyses des pics riches en magnésium

Zone dégradée								Zone saine				
Eléments		% atomique						Eléments		% atomique		
O	63,75	65,2	58,43	65,51	59,57	63,08	64,06	O	43,99	45,42	48,6	46,82
F			0,24				0,19	F			0,67	
Na	0,35	0,72	0,65	0	0,02	0,07	0,01	Na	2,71	1,18	0,35	0,61
Mg	1	0,4	0,46	0,61	0,46	2,24	1,47	Mg	0,42	1,22	1,02	0,45
Al	0,82	0,73	0,72	1,18	0,48	1,35	0,9	Al	0,79	3,48	2,91	0,68
Si	11,66	12,05	12,7	10,69	12,62	11,33	11,72	Si	12,66	11,1	10,8	11,62
P							0,28	P			0,46	
S	0,83	0,64	0,8	0,79	0,8	0,84	0,87	S	1,11	1,33	1,46	0,86
Cl	1,42	1,1	1,39	1,45	1,77	1,75	1,4	Cl	4,9	5,68	2,78	2,32
K								K				
Ca	19,96	18,98	24,32	19,17	24,03	18,67	19,15	Ca	32,76	28,46	28,72	36,09
Ti				0,17		0,09		Ti	0,11	0,25	0,51	
Fe	0,22	0,18	0,29	0,43	0,26	0,29	0,23	Fe	0,55	1,79	1,62	0,55
C/S	1,7	1,6	1,9	1,8	1,9	1,6	1,6	C/S	2,6	2,6	2,7	3,1

Tableau 3.15 – Analyses chimiques sur des C-S-H dans la zone saine et dégradée des échantillons « sans échange » lixiviés 21 jours à 80°C et 200 bar

La composition des C-S-H varie également en fonction de la localisation de ces derniers. Ainsi, les rapports les plus élevés dans la zone dégradée correspondent aux C-S-H internes (« inner C-S-H ») situés autour des reliques de grains anhydres ou au centre de grains complètement hydratés. Les rapports C/S les plus faibles sont trouvés pour les C-S-H externes

(« outer C-S-H ») qui se développent dans l'espace inter-grains (figure 3.47) et sont attaqués les premiers lors de la lixiviation. On constate aussi que la microstructure dans la zone 3 peut être très dense certainement par la précipitation de calcite qui se fait préférentiellement dans l'échantillon et non à sa surface.

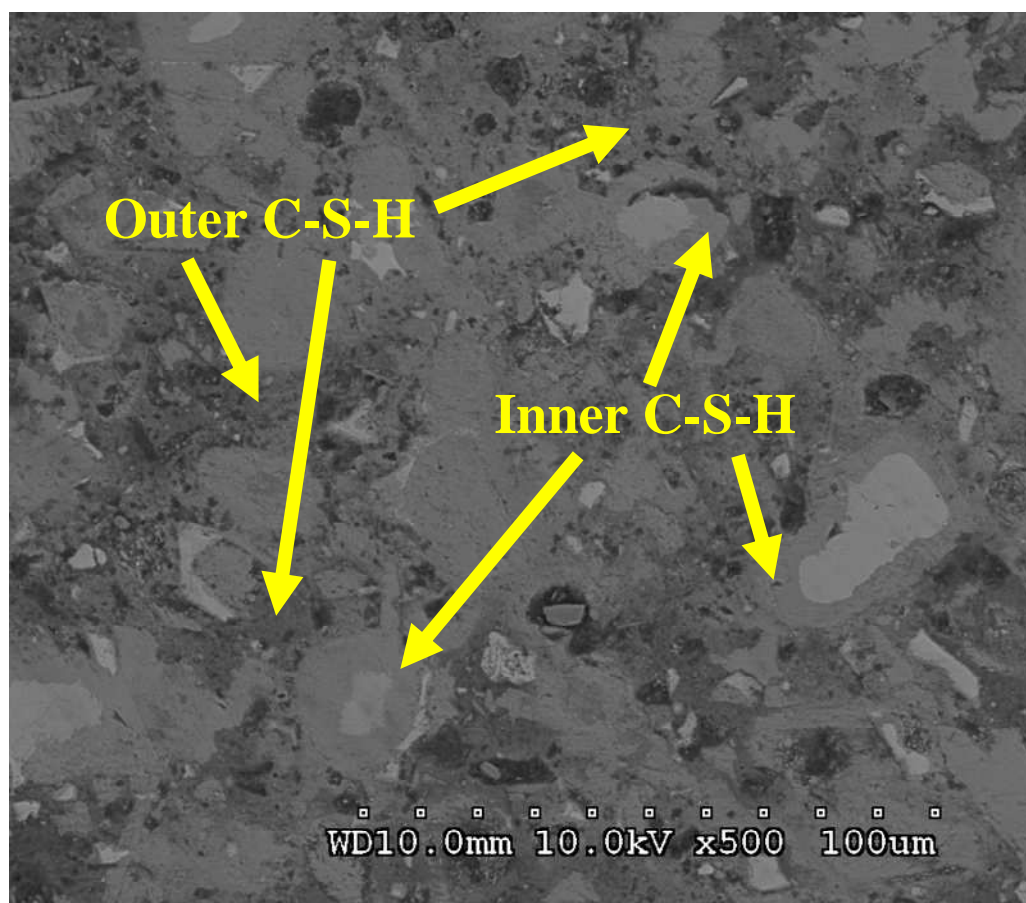


Figure 3.47 – Image BSE des C-S-H externes (« outer » C-S-H) et des C-S-H internes (« inner » C-S-H)

En effet la figure 3.48 montre que l'épaisseur de la couche de calcite à la surface des échantillons « avec échange » est moins épaisse comparée aux échantillons lixiviés à 80°C-Patm et 80°C-70 bar. L'épaisseur moyenne après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar n'est que d'environ 15 à 20 micromètres, alors que cette couche était 2 à 3 fois plus épaisse à 70 bar et pression atmosphérique respectivement.

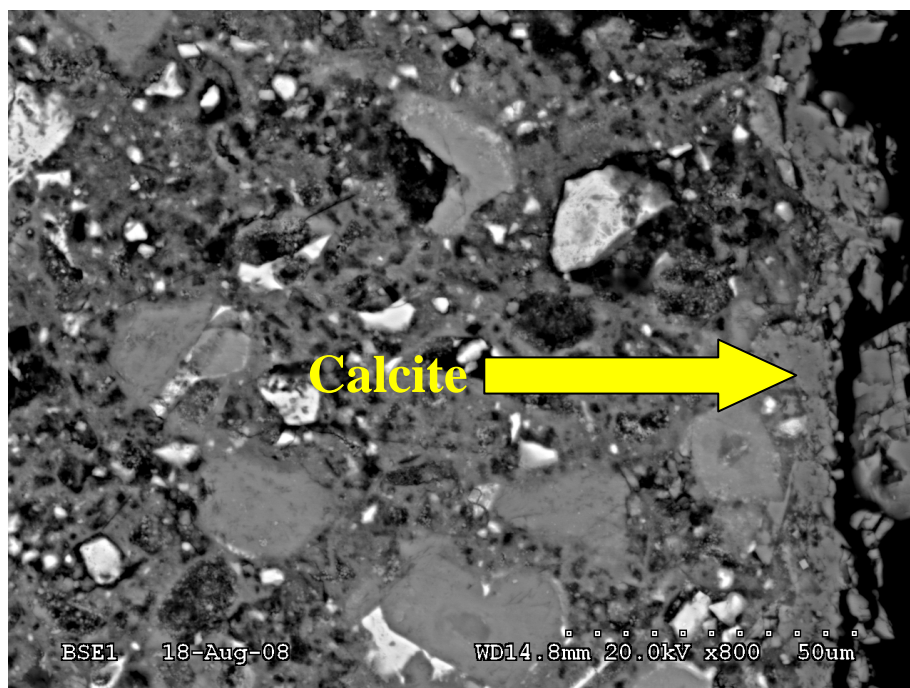
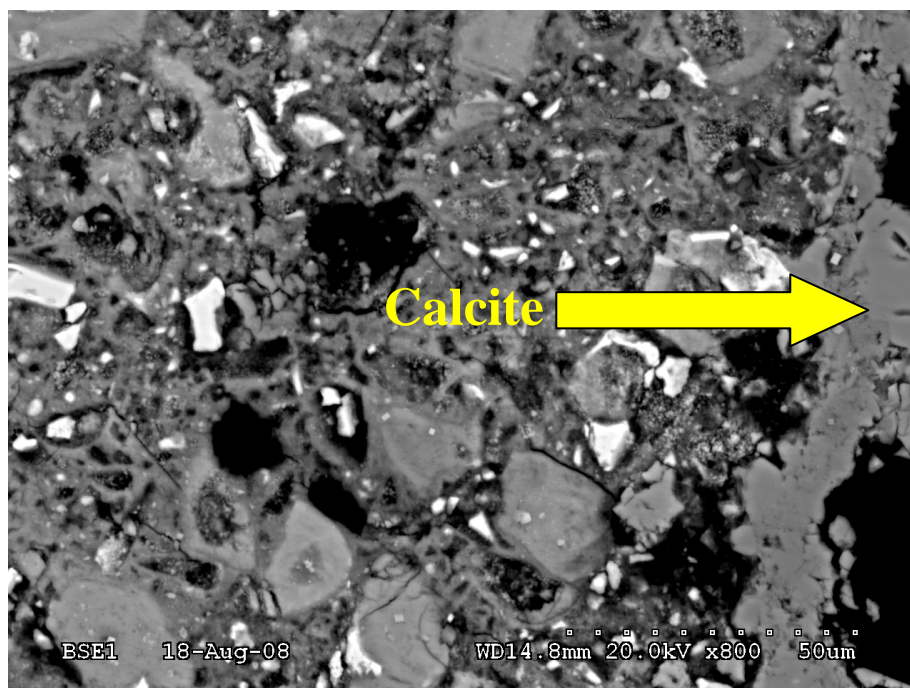


Figure 3.48 – Images BSE de la couche de calcite retrouvée à la surface des échantillons « avec échange » après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar

Il convient peut-être aussi de considérer que la solubilité de la calcite augmente avec l'augmentation de la pression. Ceci pourrait expliquer la diminution de l'épaisseur de la couche de calcite avec la pression. Cette dernière n'a toutefois plus aucun effet protecteur vis-à-vis de la lixiviation pour les expériences en pression de façon opposée à ce qui est observé à pression atmosphérique. L'augmentation de la profondeur de carbonatation peut provenir

d'une plus grande vitesse de diffusion des carbonates en conditions proches des conditions supercritique de CO₂.

3.5.5 RMN du ²⁹Si et du ²⁷Al

Les spectres RMN ²⁷Al et ²⁹Si présentés (Figure 3.49) concernent les zones 2 et 3 des échantillons « sans échange ».

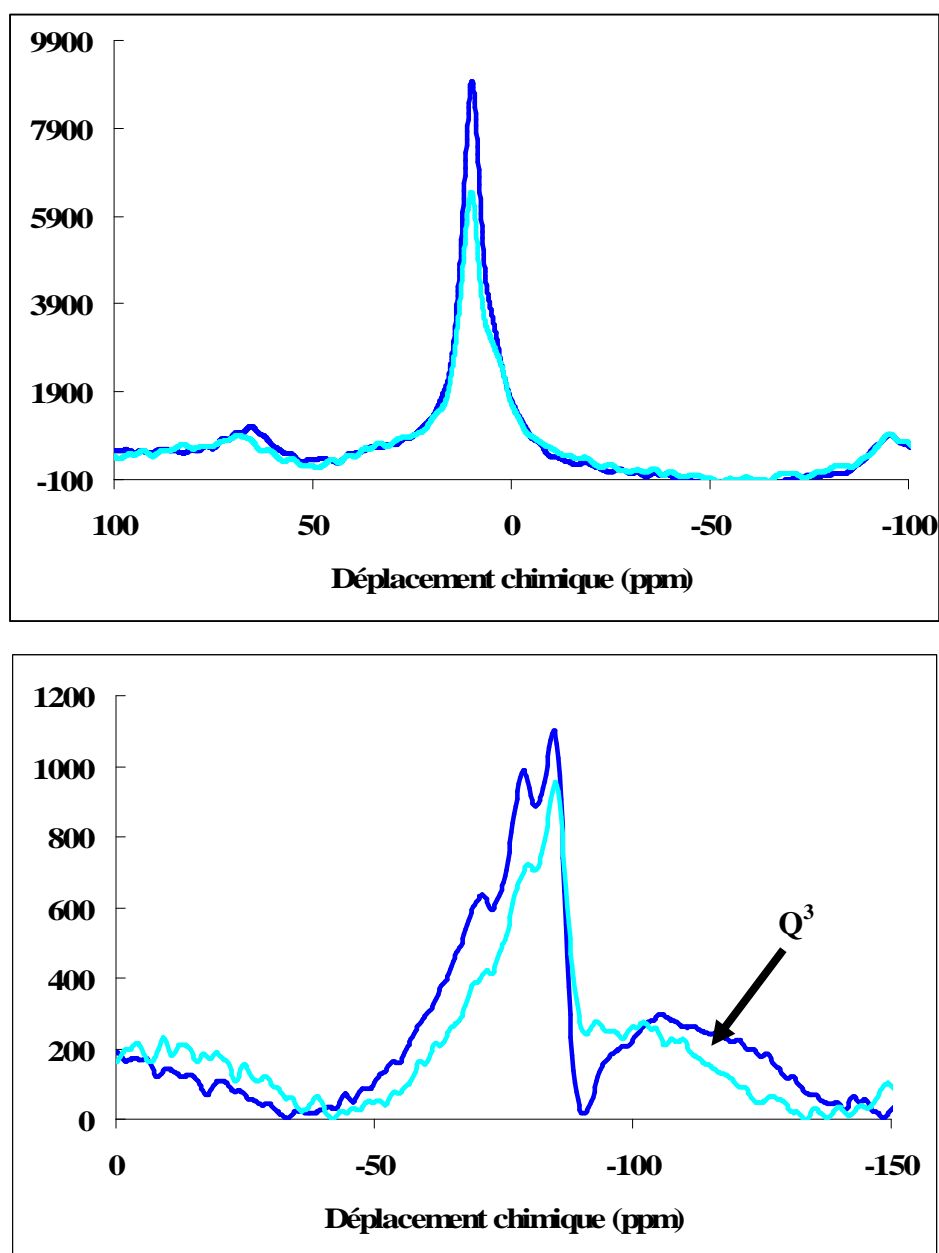


Figure 3.49 – Spectres de ²⁹Si (bas) et ²⁷Al (haut) des pâtes de ciment sans échange lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar. Zone 2 en bleu foncé – Zone 3 en bleu clair

L'allure et les proportions relatives des pics sont identiques : les hydrates déjà définis à 70 bar sont encore présents à 200 bar. On note toutefois une quantité plus notable d'espèces Q^3 (situés entre -95 et -105 ppm) pour ces échantillons maturés et lixiviés à 200 bar. Comme indiqué précédemment, ces derniers peuvent indiquer la présence d'une structure de type tobermorite pour les C-S-H qui serait favorisée par cette pression plus élevée.

Comme suggéré auparavant, la portlandite est l'hydrate qui est le plus significativement altéré, les autres hydrates commencent seulement à être altérés, mais lentement. Ceci est peut être une conséquence de la densification de la microstructure par la précipitation de calcite au sein de cette dernière. Toutefois contrairement au cas de l'échantillon « sans échange » lixivié à 70 bar, il n'a pas été observé de précipitation de phases secondaires autre que la calcite, comme l'ettringite. Ceci pourrait être corrélé par une moindre stabilité de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté à 200 bar : en effet par rapport aux échantillons produits à 70 bar, on note également une déstabilisation du monosulfoaluminate de calcium au profit des hydrogrenats et notamment de la katoïte.

Zone 2			Zone 3		
ppm	phases	%	ppm	phases	%
10,9	AFm	9,1	10,9	AFm	7,2
5,19	Hydrogrossulaire	15,5	5,5	Hydrogrossulaire	15,3
12,33	Katoïte	37,8	12,04	Katoïte	38,2
69,19	Al(IV) : C-S-H	19,2	66,62	Al(IV) : C-S-H	20,8
35,11	Al(V) : C-S-H	10,9	35,11	Al(V) : C-S-H	12,1
81,2	Al(IV) : C2S-C3S	7,5	80,8	Al(IV) : C2S-C3S	5,3

Tableau 3.16 – Répartition de l'aluminium dans les zones 2 et 3 des pâtes de ciment « sans échange » lixiviées 21 jours à 80°C et 200 bar

3.5.6 Conclusions sur les lixiviations à 80°C et 200 bar

Après 21 jours de lixiviation à 80°C et 200 bar, les échantillons « sans échange » et « avec échange » conduisent aux mêmes résultats, comme cela avait été anticipé avec une pression de 70 bar. Ainsi, les différences induites par la maturation et surtout la présence d'une couche

de calcite formée lors de la maturation avec échange sont complètement supprimées par l'effet de la pression sur les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation.

Si l'on prend comme critère le front de dissolution totale de la portlandite (épaisseur de la zone 3), les cinétiques de lixiviation sont plus élevées à 200 bar qu'à 70 bar pour les deux types d'échantillons. Il est donc confirmé que le processus de lixiviation est d'autant plus marqué que la pression est élevée et que la pression a un effet important. Toutefois il y avait une différence plus marquée entre la pression atmosphérique et une pression de 70 bar qu'entre une pression de 70 bar et 200 bar. La pression a donc un effet non linéaire sur la cinétique de dégradation des échantillons.

3.6 Synthèse de l'effet de la pression sur la lixiviation de pâte de ciment à 80°C par une saumure

Les résultats obtenus démontrent que la pression a un effet sur la vitesse de lixiviation d'une pâte de ciment avec une saumure. Ce dernier est bien plus important que ce qui aurait pu être estimé à partir de l'analyse de la littérature faite dans le premier chapitre. Ainsi, le mode maturation n'a plus d'impact lors des essais de lixiviation en pression. En conséquence le ralentissement de la lixiviation par la formation d'une fine couche de calcite (<100 µm) n'est plus un mécanisme efficace lors de la lixiviation en pression.

L'accélération des mécanismes due à la pression permet que la zone intermédiaire (zone 2 dans laquelle la portlandite est partiellement dissoute) entre le cœur sain (zone 1) et la zone sans portlandite (zone 3) progresse tellement vite dans l'échantillon que le cœur sain n'est plus observé en moins d'un mois contrairement à l'expérience réalisée à pression atmosphérique : il reste un cœur sain après 3 mois pour l'échantillon « sans échange ». Il existe un gradient de concentration en portlandite dans la zone 2 qui rend plus difficile la délimitation des différentes zones par un simple contraste chimique lors des observations des échantillons par MEB en mode électrons rétrodiffusés. Toutefois les observations visuelles donnent des résultats tout à fait pertinents.

Si l'on compare la vitesse de progression de la zone 2 par rapport à la zone 3, la zone 2 progresse beaucoup plus vite. Il semblerait que la vitesse de progression de la zone 3 soit plus

lente à cause de la densification progressive de la microstructure des zones 2 et surtout 3, par formation de calcite essentiellement, conduisant à l'obtention de fronts successifs de dissolution – carbonatation comme cela a été observé par Rimmelé et al. [RIM,08]. Cette relative lenteur de progression dans la zone conduit à ce que cette dernière soit assez faiblement attaquée puisque seule la portlandite est complètement dissoute : les C-S-H sont faiblement décalcifiés et les hydrogrenats ainsi que le monosulfoaluminate de calcium hydraté ne sont quasiment pas dissous. Ainsi, la densification de la microstructure pourrait donc avoir un effet ralentisseur sur la lixiviation alors que nous avons démontré qu'une fine couche de calcite n'avait pas ce pouvoir restrictif. Ceci n'est pas contradictoire puisque tout dépend en fait de l'épaisseur de la zone ayant une très faible porosité. Pour tester cette hypothèse des pâtes de ciment haute performance (CHP), ayant une faible porosité, ont été lixiviées dans des conditions analogues aux pâtes de ciment étudiées.

3.7 Effet de la microstructure initiale sur la cinétique de lixiviation en pression et température : Etude de l'altération d'un Ciment Haute Performance (CHP) à 80°C et 70 bar durant 10 semaines

Dans le processus de cimentation, de la fumée de silice est souvent employée comme ajout à la pâte de ciment dès que la profondeur du puits l'exige. Dans l'industrie pétrolière on évite l'utilisation de poudres dont le diamètre dépasse les 500 μm . Ces ajouts ont été effectués sous forme de fumée de silice et de quartz broyé dans le ciment haute performance. Ce ciment dit de « haute performance » (CHP) pourrait être qualifié de micro mortier.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de CHP maturés avec ou sans échanges à 80°C et 70 bar et lixiviés dans les mêmes conditions. La durée de la lixiviation a été plus longue (dix semaines) afin de pouvoir observer une éventuelle dégradation du matériau qui est considéré comme nettement plus résistant que la pâte de ciment étudiée auparavant.

3.7.1 Description du CHP après maturation avec ou sans échange à 80°C et 70 bar et comparatif avec la pâte de ciment

Les figures 3.50 et 3.51 montrent les différences minéralogiques entre la pâte de ciment étudiée dans les paragraphes précédents et la pâte de CHP ($E/C = 0,27$) après maturation d'un mois à 80°C et 70 bar.

La principale caractéristique minéralogique de la pâte de CHP après maturation est qu'elle ne contient pas de portlandite : ceci est confirmé à la fois en DRX et par DTG. En effet la température et la pression favorisent la réaction pouzzolanique entre les ajouts de fumée de silice et la portlandite pour former les C-S-H.

La katoïte n'apparaît également pas en DRX ; le quartz, lui, apparaît très clairement. Par contre l'avancement de la réaction d'hydratation est plus faible que la pâte de ciment : les pics caractéristiques des phases du clinker sont nettement plus visibles par DRX. Ceci est dû principalement à la quantité d'eau du CHP qui est sous stoechiométrique par rapport à la réaction d'hydratation du ciment contenu dans le CHP.

Des observations par MEB ne permettent pas de détecter d'altération de la surface après le découpage des échantillons maturés « sans échange » alors que la pâte de ciment présentait une zone d'environ 150 μm altérée physiquement. Pour les échantillons maturés « avec échange », il n'est pas observé une zone altérée, ni la formation en surface d'une fine couche de calcite. Ces résultats indiquent un meilleur comportement de la pâte de CHP et sont cohérents.

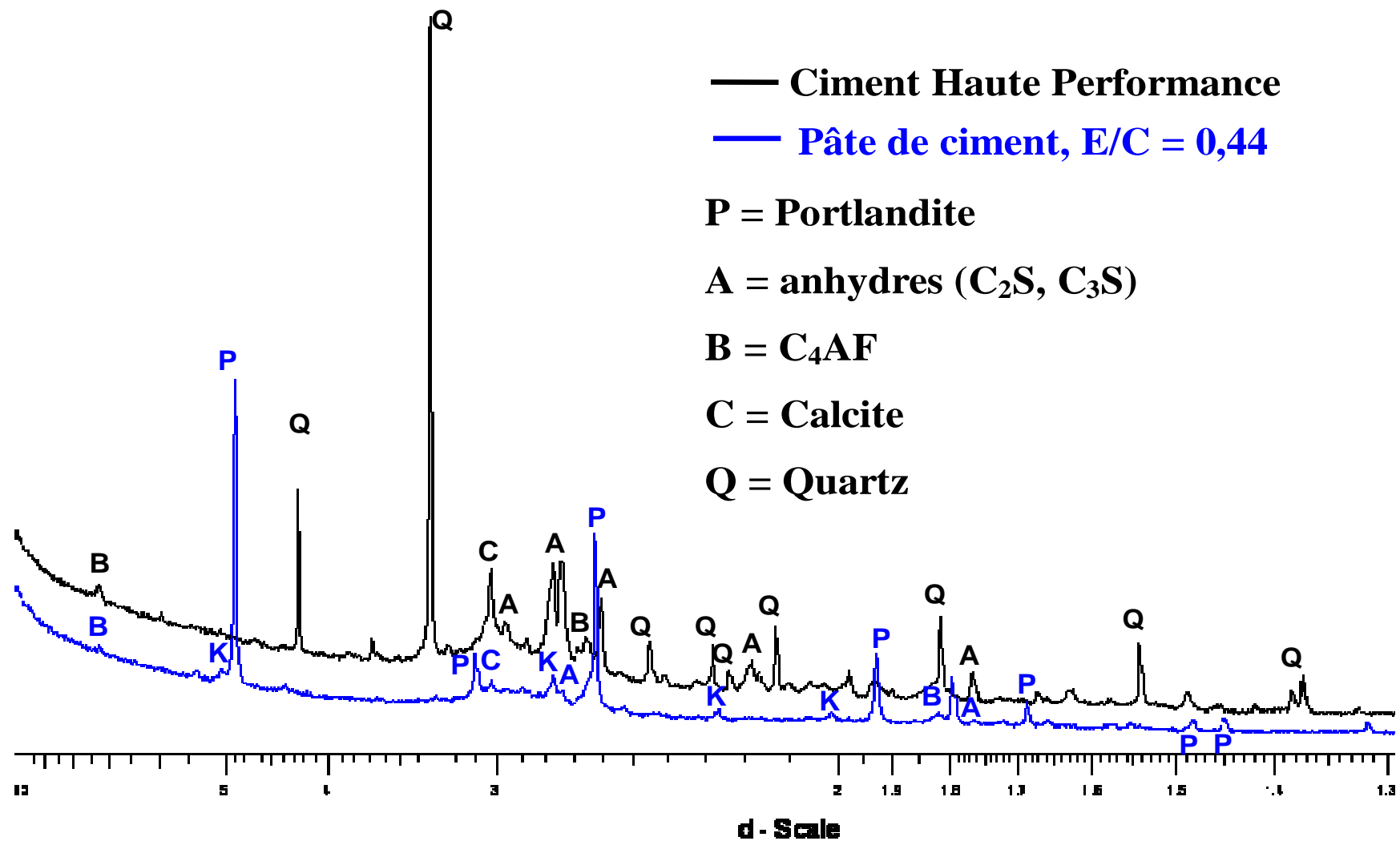


Figure 3.50 – Diagrammes de diffraction d'une pâte de ciment Portland (E/C = 0,44) et d'un ciment haute performance maturés « sans échange » à 80° et 70 bar

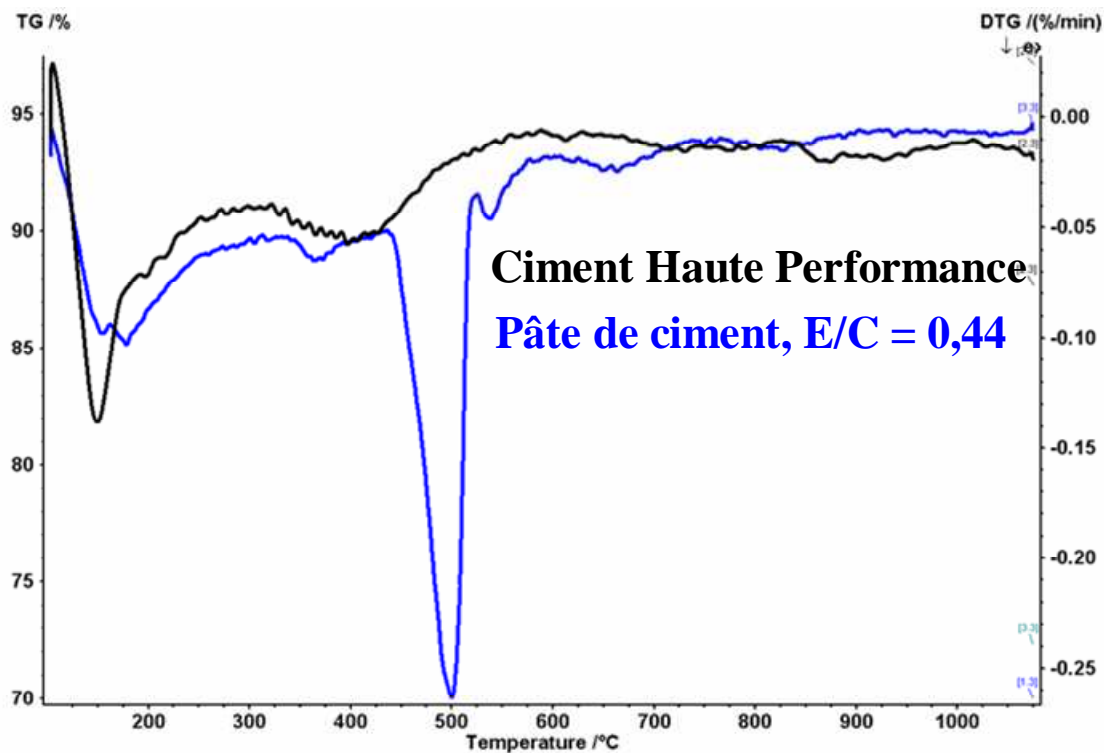


Figure 3.51 – Courbes DTG d’une pâte de ciment Portland (E/C = 0,44) et un ciment haute performance maturés « sans échange » à 80° et 70 bar

3.7.2 CHP maturé avec ou sans échange à 80°C et 70 bar et lixivié par la saumure 10 semaines dans les mêmes conditions

Comme le type de maturation n’a pas d’influence sur la pâte de CHP, les résultats obtenus en lixiviation ont été identiques. Ainsi, nous ne différencierons pas dans les résultats le type de maturation.

Il est très difficile de mettre en évidence une zone altérée à l’œil nu, ainsi nous commencerons par présenter les résultats d’observation par MEB afin de savoir si une telle zone existe.

➤ Observations par MEB/EDS

Les observations et les analyses présentées ci-dessous concernent un échantillon de type « sans échange ».

Les observations par MEB couplées aux analyses chimiques par sonde EDS montrent bien, dans un premier temps, les différentes phases constitutives du CHP, comme les phases non hydratées du clinker, les C-S-H, le quartz broyé avec une zone de transition tout autour des grains et la fumée de silice (figure 3.52). Il convient de noter que la fumée de silice utilisée ici est une fumée de silice « blanche » : elle provient de l'industrie du zirconium et non du silicium et donc elle contient parfois des sphères de zircone. Le numéro atomique élevé du Zr conduit à une couleur très blanche de ces billes de zircone alors que les billes de fumées de silice sont de couleur gris clair. Les analyses EDS indiquent que les rapports globaux C/S des C-S-H oscillent entre 1 et 1,3 (tableau 3.17) ce qui est normal pour des C-S-H formés par réaction pouzzolanique.

La microstructure de la pâte de CHP est très dense. Ainsi, on n'observe pas de zone lixiviée par contraste chimique au niveau de la surface de l'échantillon. Seule une couche de calcite, d'une épaisseur moyenne de 20 µm, est visible.

Eléments	% atomique									
O	69,45	69,98	65,55	67,66	66,30	67,93	67,26	68,70	64,43	66,74
Na	0,56	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00
Mg	0,00	0,00	0,17	0,26	1,03	0,94	1,00	0,33	0,58	1,07
Al	0,83	0,62	2,81	1,93	1,87	1,72	2,65	2,74	0,87	2,83
Si	17,80	19,37	12,71	12,11	12,02	12,45	11,94	12,11	12,88	12,04
P	0,19	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,19	0,13	0,72	0,86	0,57	0,65	0,67	0,98	0,52	0,69
Cl	0,00	0,00	0,17	0,21	0,24	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
K	0,41	2,79	0,21	0,17	0,16	0,19	0,17	0,14	0,20	0,18
Ca	10,32	5,40	17,22	16,49	17,12	15,77	15,90	14,72	19,47	16,10
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,09	0,11	0,00	0,15	0,09
Fe	0,08	0,09	0,30	0,31	0,50	0,26	0,25	0,29	0,45	0,25
Cu	0,15	0,20	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00
C/S	0,58	0,28	1,36	1,36	1,42	1,27	1,33	1,22	1,51	1,34

Tableau 3.17 – Analyses EDS et rapports C/S des C-S-H dans les CHP dans la zone saine et la zone dégradée (valeurs en bleu dans la zone dégradée)

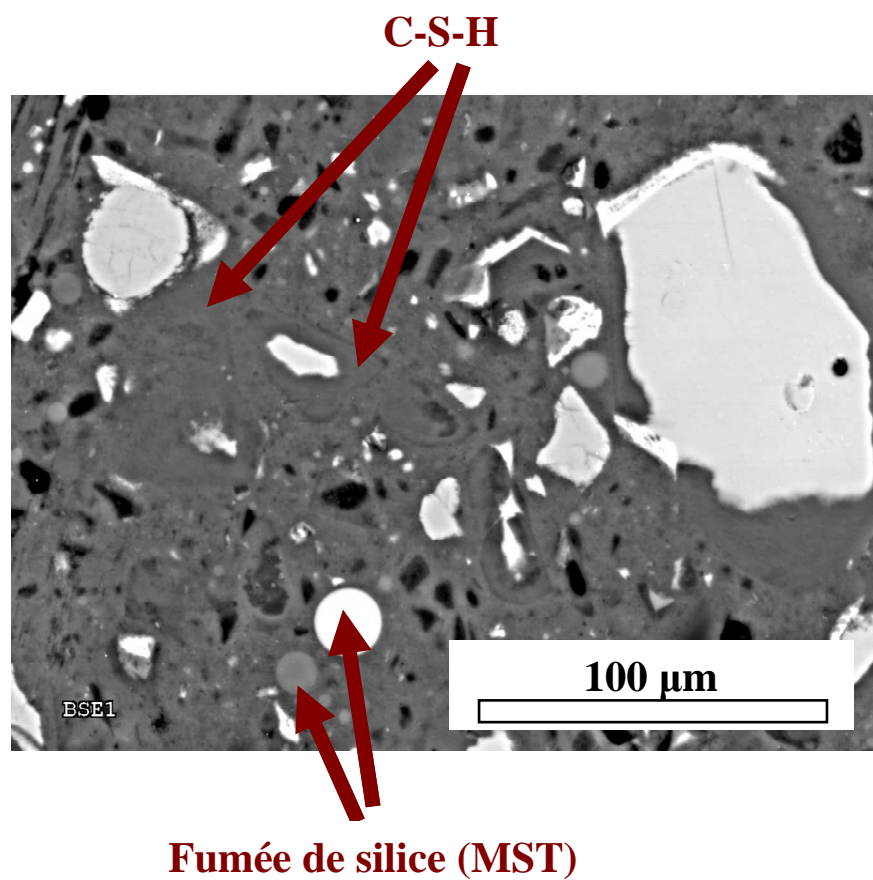
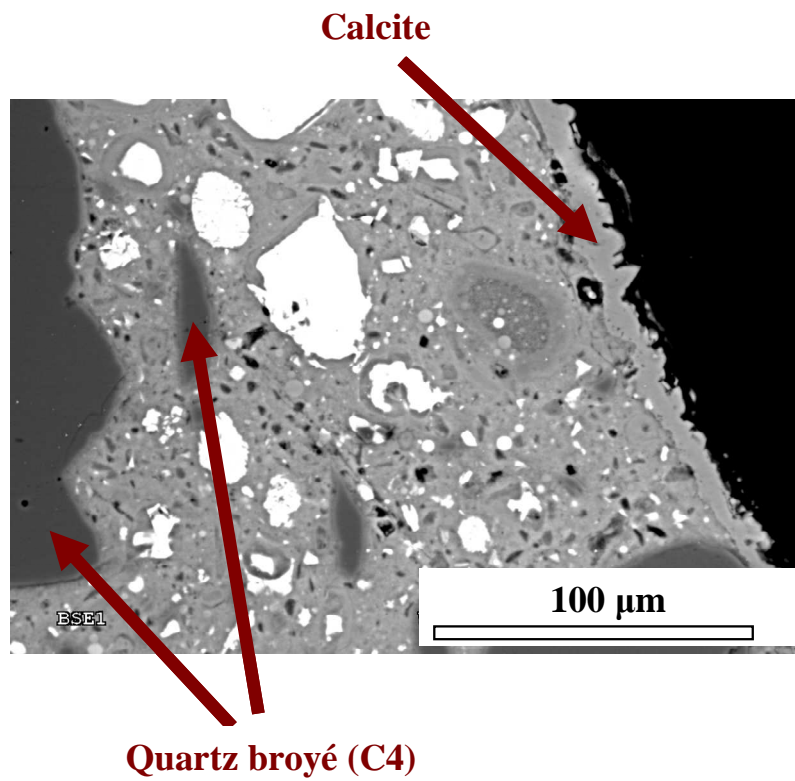


Figure 3.52 – Images BSE d'un CHP lixivié un mois à 70 bar et 80°C.

Toutefois on observe que le rapport C/S diminue sur une largeur de 100 μm à partir du bord des échantillons pour atteindre des valeurs C/S proches de 0,3 (valeurs en bleues dans le tableau 3.17). Cette valeur de C/S étant nettement inférieure à 0,5, il se peut donc que les C-S-H aient été transformés en un gel de silice ayant des ions calcium adsorbés. Ceci indique que les C-S-H se sont décalcifiés pour fournir du calcium nécessaire à la formation de la couche de calcite. De plus, les analyses EDS indiquent la présence de l'aluminium dans la structure des C-S-H, ce qui est attendu avec une diminution du rapport C/S. Les quantités d'ions sodium et potassium augmentent également dans la zone décalcifiée, qui peut être liée à leur incorporation dans les C-S-H de bas C/S.

La très forte lixiviation d'une très fine couche à la surface observée ici avec la pâte de CHP correspond au schéma classique de lixiviation d'une pâte haute performance [MAT,99] [SAI,00] [GER,02] [KAM,03b] [GAI,08]. Ainsi, on arrive au stade ultime de décalcification en formant un gel de silice qui ici est en contact avec la couche de calcite, mais grâce à la très faible porosité de la pâte de CHP, la dégradation ne progresse pas à l'intérieur de l'échantillon. Ici donc, l'effet accélérateur de la pression n'est plus observé et le mécanisme de lixiviation est identique à ce que l'on pouvait s'attendre. Donc l'accélération de la lixiviation due à la pression est limitée au cas où la porosité est relativement grande.

➤ **Diffraction des rayons X**

La couche légèrement altérée étant trop fine pour être séparée de la zone non altérée, les diagrammes de diffraction du centre et du bord des échantillons sont identiques (figure 3.53 ci-dessous). Il en est de même pour les analyses thermogravimétriques. Ceci démontre à nouveau qu'il n'y a pas de dégradation du matériau.

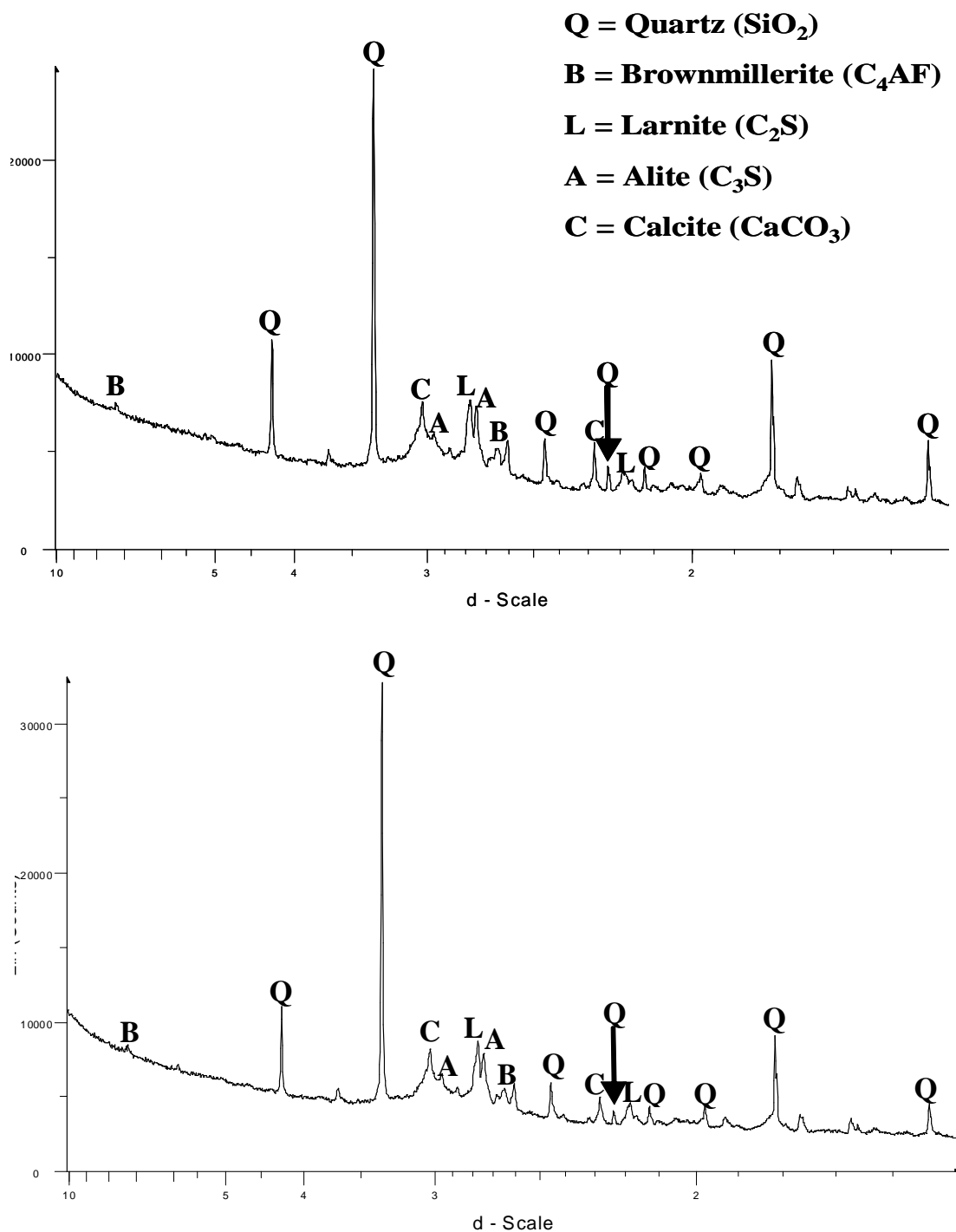


Figure 3.53 - Diagrammes de diffraction des ciments haute performance au centre (en haut) et au bord des échantillons (en bas)

➤ RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al

La figure 3.54 présente les spectres ^{29}Si et ^{27}Al des échantillons CHP « avec » et « sans échange ». Il est à noter que pour chaque noyau utilisé pour les mesures en RMN (^{29}Si ou ^{27}Al), la différence d'intensité des spectres pour chaque type d'échantillons est lié

uniquement au nombre de scans effectués pour chaque analyse. Ainsi, sur les spectres aluminium, le nombre de scans pour l'échantillon « sans échange » est plus élevé que pour l'échantillon « avec échange ».

Il est possible d'observer deux pics du silicium vers -112 et -107 ppm (cf. tableau 3.18). Ils correspondent respectivement à la silice présente sous forme de fumée de silice et de quartz broyé dans le matériau [SAO,06b] [ZAN,95] [POR,01] [POR,02] dont la teneur est d'environ 12,5 %. La répartition du silicium est similaire dans les deux types d'échantillons, ce qui est également le cas pour la répartition de l'aluminium (Tableaux 3.18 et 3.19).

Sans échange			Avec échange		
	%	ppm		%	ppm
Q0	26,6	-71,11	Q0	25,1	-71,27
Q1	38,7	-78,02	Q1	38,7	-78,1
Q2	23,5	-84,24	Q2	22,3	-84,32
Q4	11,2	-112,4 ; -107,04	Q4	13,8	-113,02 ; -106,9

Tableau 3.18 – Tableau de répartition des tétraèdres du silicium pour une pâte CHP lixivié 10 semaines à 80°C et 70 bar

Les échantillons indiquent que la majorité de l'Al est contenu dans la strätlingite (67 ppm). Cette phase est souvent observée dans des pâtes de ciment contenant des ajouts pouzzolaniques dès que leur quantité est suffisante pour complètement consommer la portlandite. La strätlingite se forme au dépend des hydrogrossulaires. Par contre la katoïte est observée en plus grande quantité que le monosulfoaluminate de calcium.

CHP		
ppm	phases	%
11,3	AFm	7,8
5,5	Hydrogrossulaire	17,4
12,72	Katoïte	10,2
67,26	Strätlingite	51,1
35,55	Al(V) : C-S-H	6,9
82,48	Al(IV) : C2S-C3S	4,5
65,01	Al(IV) : C-S-H	2,1

Tableau 3.19 – Tableau de répartition de l'aluminium dans les ciments haute performance lixiviés 10 semaines à 80°C et 70 bar

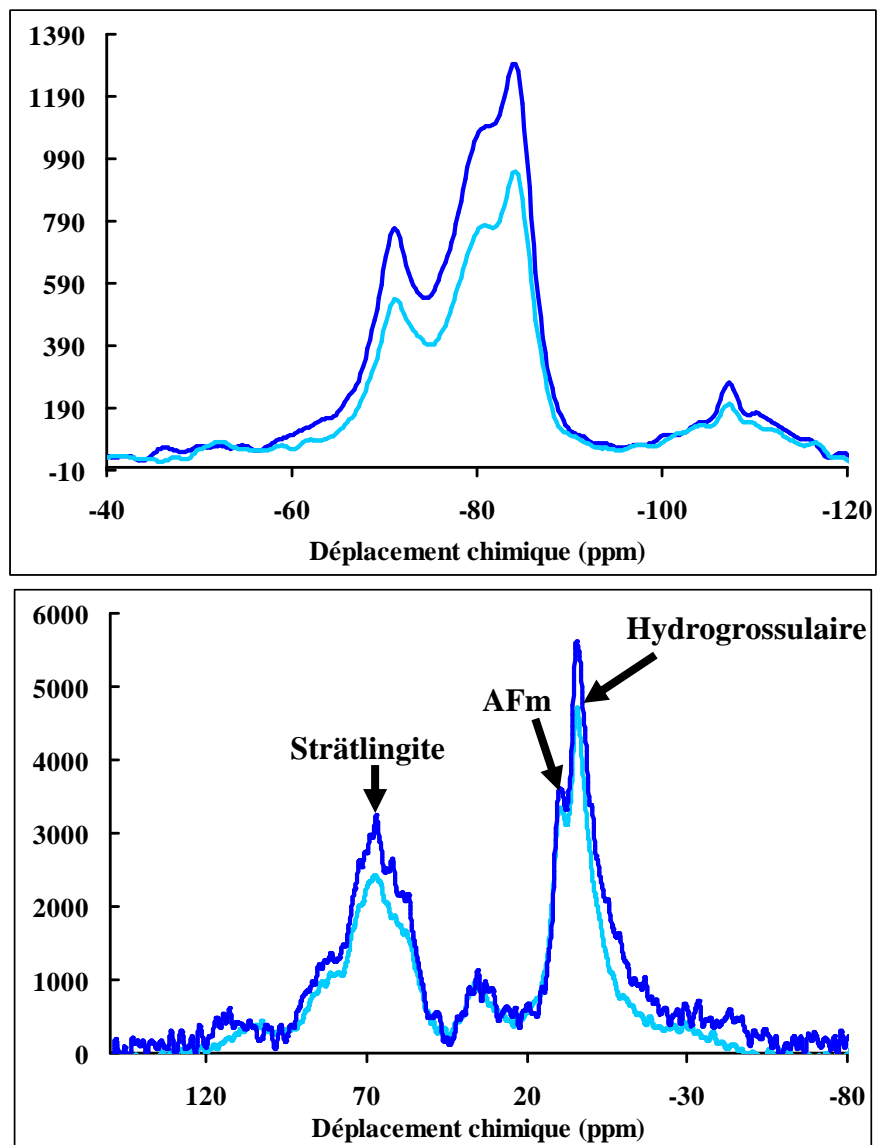


Figure 3.54 - Spectres du ^{29}Si (en haut) et ^{27}Al (en bas) des pâtes de ciment CHP avec et sans échange lixiviées 10 semaines à 80°C et 70 bar. Spectre bleu foncé : sans échange. Spectre bleu clair : avec échange

3.8 Récapitulatif et discussion des résultats de lixiviation

Le tableau 3.20 récapitule les résultats des essais de lixiviation à 80°C sous différentes pressions en tenant compte des deux types de maturation.

Trois conclusions majeures peuvent être tirées de ces résultats :

1 – Les pâtes de ciment lixiviées à pression atmosphérique conduisent au comportement habituel lors d'une lixiviation : l'épaisseur dégradée correspond au front de dissolution totale de la portlandite. Cette épaisseur dégradée est plus faible avec une microstructure moins poreuse où une couche peu poreuse se forme à la surface. Ainsi, si la maturation avant lixiviation conduit à une diminution de la porosité de la microstructure ou à la formation d'une couche minérale à la surface, l'intensité de la lixiviation sera beaucoup plus faible voir quasi nulle. La pâte de ciment CHP lixiviée à 70 bar suit la même logique à l'exception près que l'épaisseur dégradée correspondra au front de décalcification des C-S-H puisque la portlandite n'est pas présente dans cet échantillon.

2 - Les pâtes de ciment lixiviées à 70 et 200 bar conduisent à un comportement inhabituel puisque l'épaisseur dégradée est plus grande que le front de dissolution totale de la portlandite. Il existe une zone de dissolution partielle de la portlandite qui croît rapidement au sein de l'échantillon et qui souvent remplace tout le cœur non altéré des échantillons. La pression a donc un fort effet accélérateur pour créer cette zone peu altérée puisque seule une partie de la portlandite est dissoute. De plus, comme cette zone est le siège de précipitations secondaires, comme la calcite (la saumure étant chargée en ions carbonates), sa porosité est souvent diminuée. Ceci conduit donc à ce que la lixiviation de cette zone conduisant à former la zone la plus externe, dans laquelle la portlandite a complètement disparu, est plus lente : ainsi la zone sans portlandite est moins épaisse à ce qu'elle était à pression atmosphérique (par rapport au seul cas directement comparable : « sans échange » à 70 bar). Il existe donc une succession de fronts de dissolution – précipitation et carbonatation dans notre cas, qui complexifient nettement le mécanisme de lixiviation. Ces observations sont assez semblables à ce qui a été observé lors de lixiviation statique par du CO₂ supercritique sur une pâte de ciment [RIM,08] avec toutefois des stades de carbonatation moins avancés dans notre cas.

3 – L'effet accélérateur de la pression peut être inhibé lorsque la microstructure est dense sur une épaisseur suffisante. Ainsi, la fine couche de calcite (< 100µm) formée lors de la maturation avec échange de la pâte de ciment n'est pas assez épaisse pour inhiber l'effet de la pression. Dans ce cas, les échantillons ayant été maturés avec ou sans échange, donnent les mêmes résultats lors du test de lixiviation contrairement au test de lixiviation réalisé à pression atmosphérique. Ces deux types de maturation visaient à reproduire deux conditions limites extrêmes pour la pâte de ciment en fond de puits. On peut donc conclure que si la maturation avant la lixiviation ne conduit pas à former des couches de calcite bien plus

épaisses, la pâte de ciment sera rapidement dégradée en fond de puits. De façon opposée, une pâte CHP ayant sur tout son volume une porosité très faible, inhibe complètement l'effet de la pression sur la durée de nos expériences (80 jours).

Matériau	Type	Température	Pression	Débit	Epaisseur dégradée	Front dissolution totale de la portlandite	Durée d'essai
Pâte de ciment E/C=0,44	"Sans échange"	80°C	1 bar	0,5 L/j	3,5 mm	3,5 mm	30 jours
Pâte de ciment E/C=0,44	"Sans échange"	80°C	1 bar	0,5 L/j	7 mm	7 mm	90 jours
Pâte de ciment E/C=0,44	"Avec échange"	80°C	1 bar	0,5 L/j	0,25 mm	0,25 mm	30 jours
Pâte de ciment E/C=0,44	"Avec échange"	80°C	1 bar	0,5 L/j	0,25 mm	0,25 mm	90 jours
CHP E/C = 0,27	Les deux	80°C	70 bar	3 L/j	0,1 mm	Néant pas de CH	80 jours
Pâte de ciment	Les deux	80°C	70 bar	3 L/j	8 à 10 mm	2 mm	30 jours
Pâte de ciment	Les deux	80°C	200 bar	3 L/j	10 mm	2,5 mm	21 jours

Tableau 3.20 – Récapitulatif des résultats des essais de lixiviation de la pâte de ciment à 80°C et pression atmosphérique et du Ciment Haute Performance à 80°C et 70 bar

Remarque : une épaisseur dégradée de 10 mm correspond à la dégradation totale de l'échantillon

Chapitre 4 : Modélisation des essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique

Ce chapitre présente dans un premier temps l'état de l'art sur les principaux modèles développés pour simuler la lixiviation des matériaux cimentaires par différents fluides agressifs. Il sera expliqué par la suite les raisons de l'utilisation du logiciel HYTEC pour réaliser ces simulations des expériences de lixiviation réalisées à 80°C et pression atmosphérique. Nous nous limiterons à la pression atmosphérique car l'effet notable de la pression sur le transport de matière et sur les équilibres chimiques observé expérimentalement n'est pas pris en compte par ce logiciel.

4.1 Etat de l'art sur la modélisation de l'altération des ciments

Les modèles développés répondent à plusieurs besoins. Le premier est de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la dégradation d'une pâte de ciment, d'un mortier ou d'un béton. Pour cela, les modèles servent à reproduire de la manière la plus fidèle possible les expériences de lixiviation. Le deuxième besoin est d'estimer les performances de matériaux cimentaires, tel qu'un coulis de béton dans le cas d'un stockage de déchets radioactifs, ou d'un annulaire cimenté dans le cas du présent travail. En effet, les expériences sur 100 ou 1000 ans sont impossibles à entreprendre. Pour pallier ces manques, les modèles de dégradation permettent de comprendre comment évolue le matériau dans le temps en prenant en compte les phénomènes de transports (diffusifs ou advectifs), et l'équilibre chimique des phases minérales présentes dans le matériau. La liste des modèles présentés dans ce chapitre n'est pas exhaustive, mais rend compte de l'évolution des modèles permettant de simuler le comportement du matériau soumis à la lixiviation.

Plusieurs modèles permettant de décrire la lixiviation de matrices cimentaires ont été développés. L'un des plus anciens est le modèle d'Adenot [ADE,92] qui permet de simuler la dégradation par l'eau (à température ambiante) d'une pâte de ciment Portland avec ou sans fumée de silice, en supposant que l'hydratation est complète. Ce modèle, DIFFUZON, repose sur le transport par diffusion des espèces en solution et sur l'hypothèse des équilibres chimiques locaux entre les phases solides et la solution. Ainsi, la diffusion est beaucoup plus lente que les réactions chimiques qui se produisent. Les principaux phénomènes pris en compte dans ce modèle sont :

- La diffusion des principales espèces chimiques du ciment hydraté,
- La dissolution ou la précipitation à l'équilibre des différentes phases minérales initialement présentes,
- La décalcification progressive des C-S-H jusqu'à la formation d'un gel superficiel très peu soluble dans le cas d'une lixiviation par l'eau pure d'une pâte de ciment.

Ce modèle a permis de prendre en compte différentes configurations de matériaux cimentaires lixiviés par divers fluides. Ainsi, Richet [RIC,04] a pu modéliser la dégradation de matériaux cimentaires par des eaux faiblement minéralisées. Le modèle a donc donné les quantités lixiviées (calcium, silicium, sulfate et hydroxyde) et leur évolution au cours du temps, la profondeur du front de dissolution de la portlandite et sa vitesse de propagation ainsi que la minéralogie dans chaque zone. Ces informations ont été validées par des données expérimentales.

Des modèles simplifiés, se limitant à l'étude de l'élément calcium (qui est l'élément majoritaire des matrices cimentaires) ont été développés. C'est le cas du modèle de Gérard [GER,97] ; ce modèle peut simuler des géométries en deux dimensions (trois dimensions avec une symétrie comme pour un cylindre) et permet une résolution par élément fini ou volume fini. Le modèle permet l'étude des couplages lixiviation-endommagement mécanique.

L'évolution minéralogique d'un béton soumis à l'action de l'eau de mer (qui contient du NaCl et contient également des carbonates et du magnésium, donc des espèces chimiques comparables à notre saumure) a été simulée par Guillon [GUI 04]. La composition du matériau sain hydraté est celle déterminée par le code CEMHYD3D [BEN 97]. Les interactions avec l'eau de mer ont été modélisées à l'aide d'un code de transport diffusif

multi-espèces, couplé à un code d'équilibres chimiques (PHREEQC). Cette simulation met en évidence la dissolution du monosulfoaluminate de calcium hydraté initial au profit de la précipitation de chloroaluminate de calcium hydraté et d'ettringite

Le modèle développé par Kamali [KAM,03a] LIXIMOD3, qui repose sur le modèle de Gérard, a permis d'étudier de façon plus simple la cinétique de lixiviation en 1D pour une large gamme de pâtes de ciment en prenant en compte la température. Ce modèle permet de prédire également l'évolution des propriétés physiques comme la porosité, le coefficient de diffusion, ainsi que le module élastique dans le matériau lixivié à l'eau pure ou au nitrate d'ammonium.

Cependant, l'effet de la chimie sur les paramètres de transport du matériau est complexe. L'étude des différentes interfaces géochimiques montre que les interactions eau – solide conduisent souvent à des précipitations importantes de phases nouvelles ou néo-formées. Cela induit des modifications sur les propriétés porales (porosité, géométrie des pores et distribution des tailles de pores), et donc sur les propriétés de transfert du milieu (perméabilité, coefficients de diffusion etc.). Lagneau [LAG,00] a fourni un moyen d'étudier des systèmes géochimiques potentiellement colmatants à l'aide du développement du modèle HYTEC couplant la chimie au transport. En effet, les études sur les interfaces pouvant être rencontrées dans le champ proche des stockages de déchets radioactifs laissaient supposer que des réductions importantes de porosité pouvaient s'y produire. Ainsi, le transport d'une espèce réactive dans un milieu poreux est pris en compte par un calcul de la porosité à partir des minéraux formés et une rétroaction de celle-ci sur le coefficient de diffusion (via une loi d'Archie modifiée) et par conséquence sur le transport lui-même.

Le modèle HYTEC utilisé par Barbarulo [BAR,02] a permis de reproduire le profil de dégradation à l'eau pure et à 25°C d'une pâte de ciment avec un rapport E/C de 0,40. Le profil correspondait à la dissolution de la portlandite, accompagnée de la précipitation d'ettringite, puis la décalcification des C-S-H. Le comportement est similaire à 85°C, sauf qu'il n'y a pas de précipitation d'ettringite.

4.2 Le logiciel HYTEC

Le code de calcul HYTEC permet de simuler l'évolution géochimique de notre système saumure-ciment en fonction du temps, mais aussi des changements des propriétés physiques du matériau. Ce logiciel prend en compte les hétérogénéités géochimiques ainsi que la variation des certains paramètres comme la porosité, le coefficient de diffusion etc. lors des changements minéralogiques (précipitation et/ou dissolution) [VdL,01] [VdL,02] [VdL,03].

La modélisation du transport au sein du milieu poreux repose sur le module de transport, R2D2, qui effectue le transfert en 1D ou 2D en volumes finis ; ce module a été développé par Lagneau [LAG,00]. La spéciation géochimique est prise en compte par le module CHESS, qui peut être alors couplé à ce module de transport. Ce couplage permet de rendre compte des changements physiques d'un matériau, liés aux différentes réactions chimiques pouvant se dérouler lors des interactions fluides-roches.

CHESS est un modèle de spéciation qui est couplé à HYTEC. Il permet d'évaluer l'état d'équilibre chimique entre les différentes phases d'un système (les espèces aqueuses, l'eau, les minéraux, les espèces gazeuses, les colloïdes). Ces calculs s'opèrent à partir d'une base de données thermodynamiques, qui contient les constantes d'équilibre d'espèces minérales, aqueuses, gazeuses etc. Une équation de bilan de masse est écrite pour chaque espèce de base et chaque espèce dérivée est exprimée en fonction d'une constante de formation et des composantes de base. Le résultat est un ensemble d'équations non-linéaires. Le système d'équations représentant l'état d'équilibre thermodynamique est résolu à l'aide du schéma de Newton-Raphson, qui est une méthode d'itération.

Lorsque le transport d'un fluide en milieu poreux engendre des réactions au sein de celui-ci, la porosité n'est pas constante : c'est la rétroaction de la chimie sur le transport. Le matériau peut en effet se dissoudre à certains endroits, ou être le siège de précipitations secondaires. La résolution du transport tient compte des changements minéralogiques du matériau, liés à ces phénomènes de dissolution et/ou de précipitation de minéraux. Le problème du couplage entre le transport et la spéciation chimique est résolu à l'aide d'un système d'itération séquentielle. Le transport et la chimie sont résolus séquentiellement et itérativement au cours d'un même pas de temps jusqu'à atteindre la convergence.

HYTEC peut faire varier la porosité dans le temps : aussitôt que des phases minérales commencent à précipiter ou à se dissoudre, le volume poreux est recalculé sur la base du changement de volume des minéraux à chaque pas de temps.

La porosité varie dans le sens inverse des concentrations des minéraux. Ainsi, les phénomènes de dissolution font intervenir des volumes minéraux plus faibles, donc la porosité augmente. A l'inverse, les phénomènes de précipitation ont pour effet d'augmenter le volume minéral global, donc la porosité baisse. Le couplage entre la variation de la porosité et la rétroaction sur le système chimique est traité séparément dans HYTEC, ce qui se traduit par une conservation de la masse du système chimique. Dans HYTEC, le transport est couplé à la chimie par cette équation [WIN,07a - WIN,07b] :

$$\frac{\partial \omega c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D d \nabla c_i - c_i U) - \frac{\partial \omega \bar{c}_i}{\partial t}$$

$Dd = De + mU$ est le coefficient dispersif/diffusif,

Le terme De est le coefficient de diffusion effectif,

m est la dispersivité,

U est la vitesse de Darcy,

ω est la porosité,

c_i and \bar{c}_i sont respectivement les concentrations mobile et immobile d'un élément par unité de volume de la solution,

t est le temps.

Le coefficient de diffusion effectif est calculé par HYTEC en fonction de la variation de la porosité via une loi d'Archie modifiée :

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0) \left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c} \right)^\alpha$$

Où D_e est le coefficient de diffusion effectif, ω est la porosité, ω_0 est la porosité initiale, ω_c est la porosité critique et α est le coefficient d'Archie.

4.3 Résultats des modélisations de la lixiviation

Les simulations ont visé à reproduire en 1D les essais de lixiviation à 80°C sous pression atmosphérique de pâtes de ciment en fonction de leur mode de maturation initial. Les simulations ont été effectuées avec une base de données contenant les log K des principaux minéraux constitutifs d'une pâte de ciment, optimisée pour 80°C. Ensuite, des simulations en deux dimensions ont été effectuées afin d'estimer les différences induites lors d'un essai de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique dans un flacon de 4 litres (récipient utilisé pour les essais de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique) et la cellule spécifique (dans laquelle les essais de lixiviation n'ont été effectués qu'en pression). En effet il manque ces expériences pour comparer dans des conditions similaires toutes les expériences de lixiviation réalisées aux différentes pressions. Ainsi, la simulation peut nous permettre d'estimer l'impact d'une lixiviation plus agressive à travers un débit et un taux de renouvellement de la solution plus conséquents comme ceci est le cas dans la cellule de lixiviation en pression et température.

4.3.1 La base de données à 80°C

Une base de données thermodynamiques a été optimisée pour une température de 80°C en utilisant les données de la littérature [DAM,95b]. Certains aspects ont été simplifiés. D'une part, la décalcification des C-S-H est prise en compte par transformation d'un C-S-H de haut rapport C/S vers des C-S-H de plus faible rapport C/S. D'autre part, les hydrogrossulaires ainsi que la katoïte détectés lors des analyses sur les pâtes de ciment sont regroupés dans une phase unique représentative de ces hydrogrenats et appelée « HG Si low ». Cette phase représente un hydrogrenat ayant une faible quantité de silicium dans sa structure : $C_3AS_{0,4}H_{5,2}$.

4.3.2 Simulations en une dimension

4.3.2.1 Géométrie du domaine unidimensionnel

L'approche retenue pour la modélisation de la lixiviation est une approche avec un maillage en une dimension qui correspond aux zones des cubes éloignées des angles. L'objectif de cette partie est de simuler la lixiviation des échantillons de pâtes de ciment en

fonction de leur mode de maturation initial. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, il est essentiel de recourir à la même géométrie pour les deux types d'échantillons. A ce titre la figure 4.1 montre respectivement la géométrie unidimensionnelle associée à son maillage. Le tableau 4.1 indique les différentes zones imposées avec leurs caractéristiques physiques (porosité et coefficient de diffusion) et la composition de chaque sous-domaine (ciment, saumure ou calcite).

Le milieu extérieur, correspondant à la saumure étudiée dans le cadre de ces travaux, est représenté par un segment (allant des coordonnées 0,0 à 0,1) où les concentrations des espèces ioniques sont imposées comme étant constantes à l'entrée du domaine. Cette approche permet donc de simuler le renouvellement continu de la solution agressive ce qui correspond aux conditions expérimentales des tests de lixiviation.

Pour estimer le coefficient de diffusion ionique adéquat pour le matériau sain à 80°C, les résultats de lixiviation obtenus par Kamali [KAM,03a] sur une pâte de ciment Portland à 85°C durant 50 jours ont été utilisés. Le fluide utilisé était de l'eau pure et la porosité imposée dans le matériau était de 28 %. Les résultats obtenus par l'auteur sont détaillés dans le tableau 4.2. Nous n'avons pu reproduire par simulation les résultats expérimentaux de Kamali qu'en utilisant un coefficient de diffusion de pore égal à $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (figures 4.2 et 4.3). Ainsi, pour nos simulations, le coefficient de diffusion pour le matériau sain est donc fixé à $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

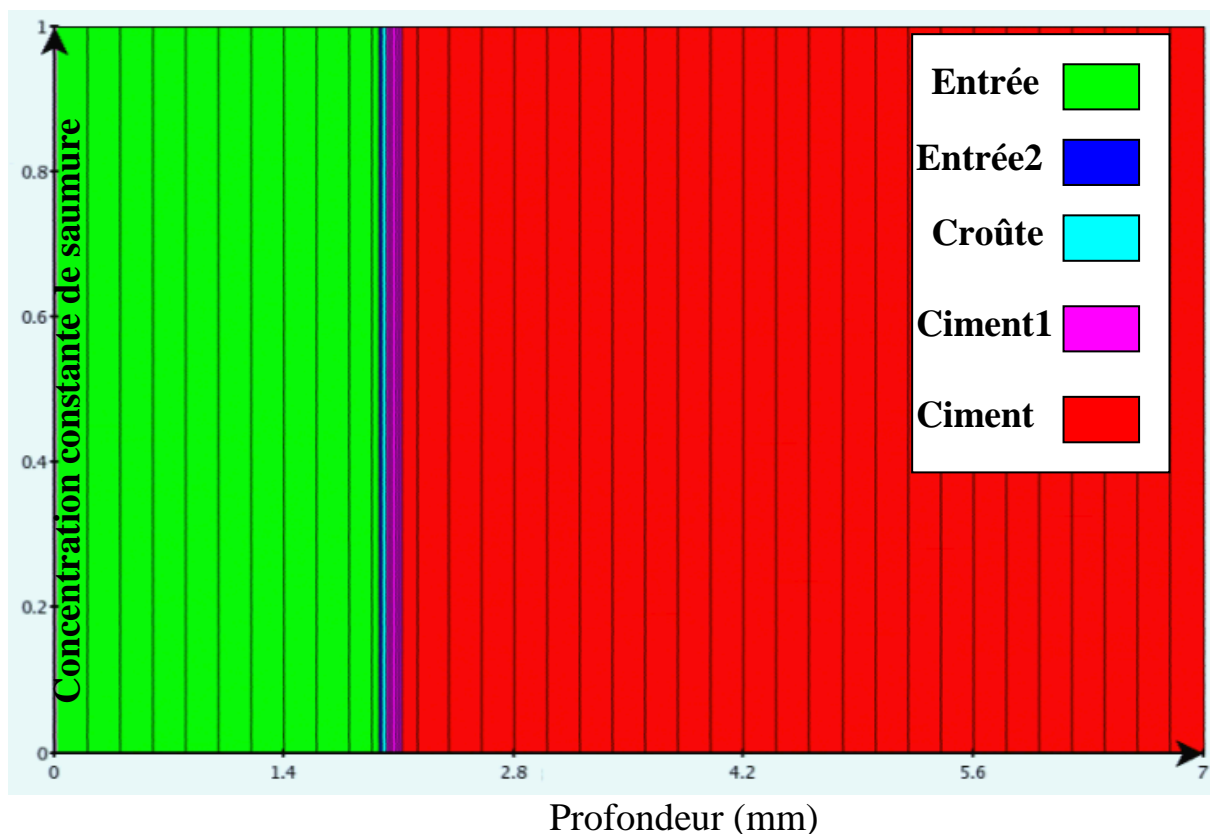


Figure 4.1 – Géométrie du domaine global en une dimension avec les différentes zones associées montrant un maillage fin à l'interface solide/fluide pour les zones entrée2, croûte et ciment1

	Zones	Entrée	Entrée2	Croûte	Ciment1	Ciment
Avec échange	Composition	Saumure	Saumure	Calcite	Dégradée	Ciment
	Porosité	0,99	0,99	0,24	0,3	0,28
	Coefficient de diffusion (m ² /s)	1,45.10 ⁻⁸	1,45.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻¹¹	2,105.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰
Sans échange	Composition	Saumure	Saumure	Saumure	Ciment	Ciment
	Porosité	0,99	0,99	0,24	0,28	0,28
	Coefficient de diffusion (m ² /s)	1,45.10 ⁻⁸	1,45.10 ⁻⁸	7,1.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰

Tableau 4.1 – Dénomination des zones avec leurs caractéristiques physiques

Les échantillons « avec échange » possèdent une couche de calcite de 10 micromètres d'épaisseur, ainsi qu'une zone épaisse de 100 micromètres constituée d'une pâte de ciment partiellement dégradée (nommée zone « Ciment1 ») dont la composition correspond à celle trouvée expérimentalement.

Pour les échantillons « sans échange », étant donné qu'expérimentalement nous n'avons pas identifié ni couche de calcite, ni couche chimiquement dégradée, nous avons respectivement attribué aux zones « Croûte » et « Ciment1 » la composition de la saumure et de la pâte de ciment saine.

	Temps de dégradation	
	17 jours	50 jours
Epaisseur dégradée en mm	1	1.9

Tableau 4.2 – Résultats expérimentaux de lixiviation durant 17 et 50 jours sur une pâte de ciment (E/C = 0,4) à l'eau pure et à 85°C [KAM,03a]

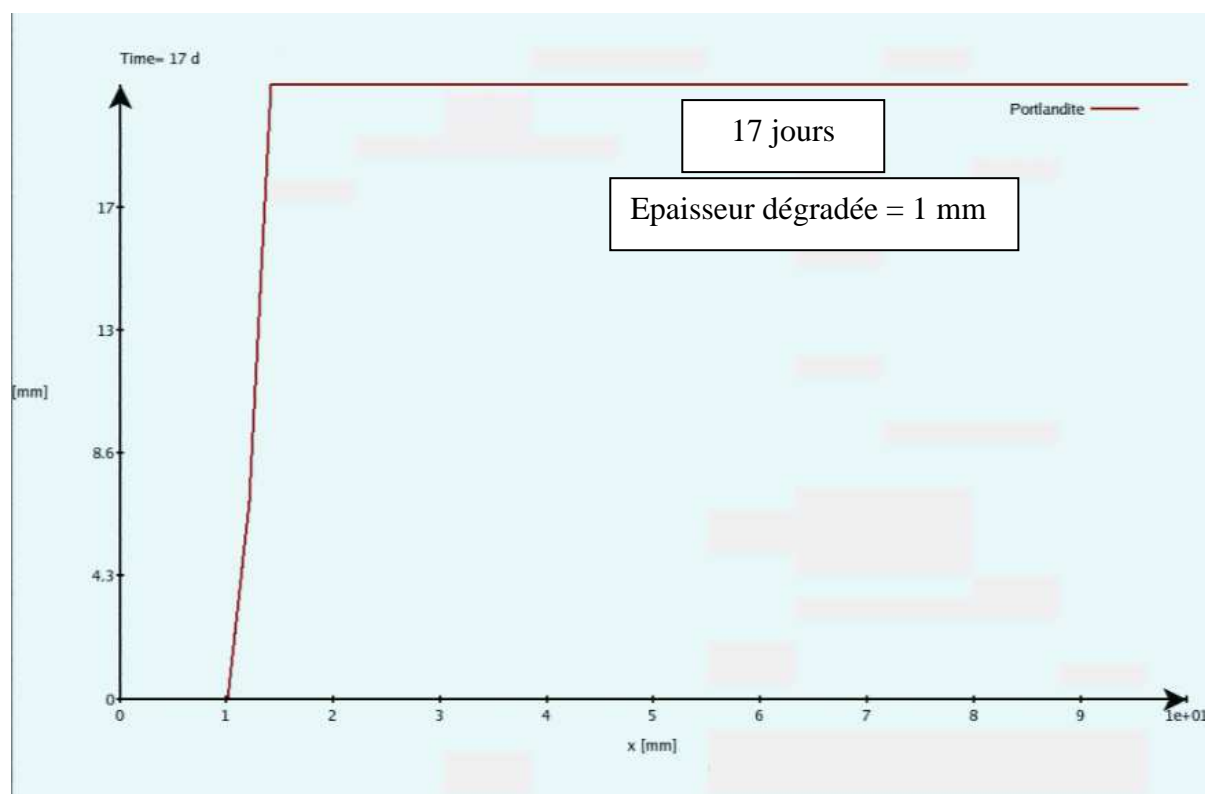


Figure 4.2 – Simulation de la lixiviation à l'eau pure d'une pâte de ciment durant 17 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide

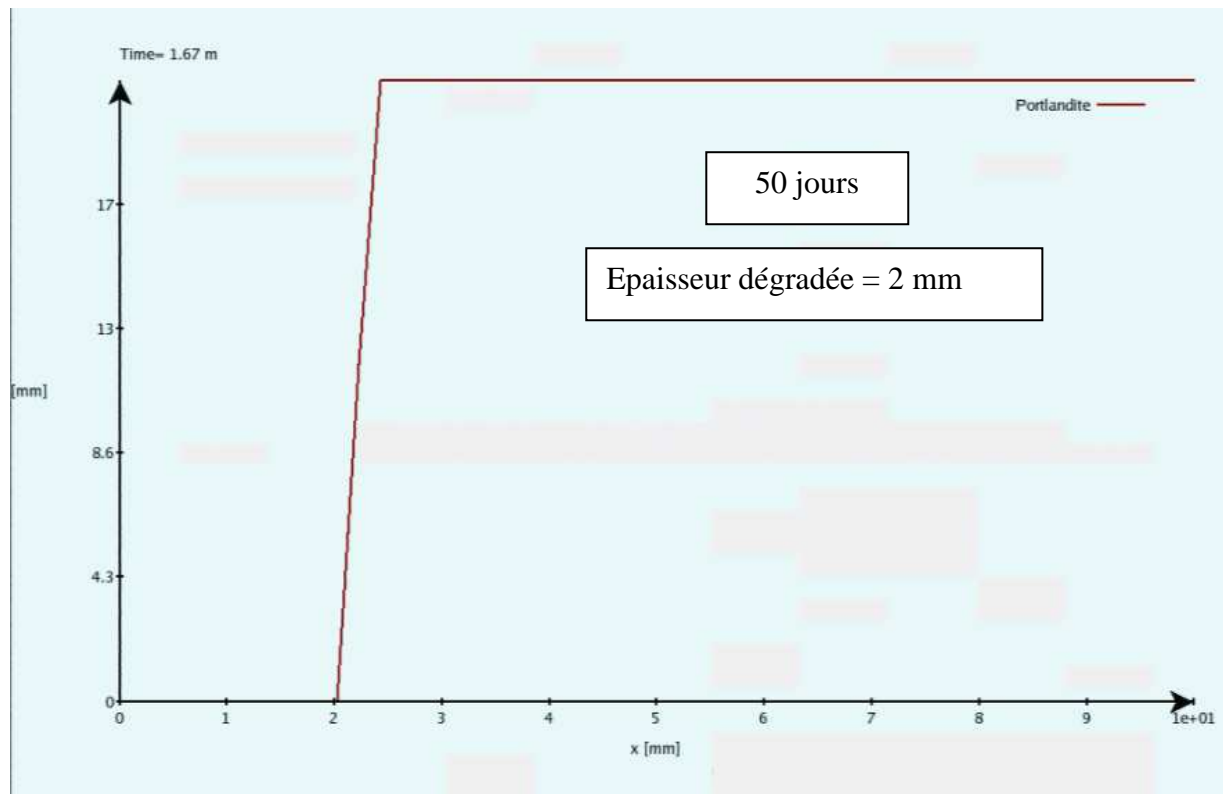


Figure 4.3 – Simulation de la lixiviation à l’eau pure d’une pâte de ciment durant 50 jours représentant la concentration de la portlandite en fonction de la distance à partir de la surface du solide

4.3.2.2 Caractéristiques physiques et minéralogie des différentes zones pour les échantillons avec ou sans échange

La phase anhydre restante après maturation et lixiviation a été prise en compte dans les fichiers d’entrée HYTEC sous formes de composés inertes sachant qu’il reste des grains de clinker non hydratés après maturation. Les concentrations des autres phases dans la solution de pore des échantillons (hydrates et carbonates) ont été calculées à l’aide des analyses expérimentales après maturation de chaque type d’échantillons (cf. tableau 4.3). Les concentrations sont représentées en mol/kg de fluide remplissant la porosité ce qui peut conduire à des résultats *a priori* surprenants lors des simulations : par exemple, on peut avoir une augmentation de la concentration d’une phase qui se dissout si en même temps une autre phase précipite et réduit notablement la porosité. La porosité du matériau est considérée comme étant un paramètre variable et la valeur initiale est de 28 %.

	Zones	Entrée	Entrée2	Croûte	Ciment1	Ciment
	Composition	Saumure	Saumure	Saumure	Ciment	Ciment
	Porosité	0,99	0,99	0,24	0,28	0,28
	Coeff. de diffusion (m ² /s)	1,45.10 ⁻⁸	1,45.10 ⁻⁸	7,1.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰
Sans échange	Espèces	Concentration (mmolal)		Concentration (molal)		
	Ca ²⁺	3,3				
	Cl ⁻	377,4				
	HCO ₃ ⁻	5,7				
	K ⁺	33,6		—		
	Mg ²⁺	1,8				
	Na ⁺	342,9				
	SO ₄ ²⁻	1,8				
	Portlandite			21,63		
	C-S-H (II)			17,12		
	AFm	—		0,51		
	HG Si Low			3,03		
	Calcite			1.39		
Avec échange	Composition	Saumure	Saumure	Calcite	Dégradée	Ciment
	Porosité	0,99	0,99	0,24	0,3	0,28
	Coeff.de diffusion (m ² /s)	1,45.10 ⁻⁸	1,45.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻¹¹	2,105.10 ⁻¹⁰	1,1.10 ⁻¹⁰
	Espèces	Concentration (mmolal)		Concentration (molal)		
	Ca ²⁺	3,3				
	Cl ⁻	377,4				
	HCO ₃ ⁻	5,7				
	K ⁺	33,6		—		
	Mg ²⁺	1,8				
	Na ⁺	342,9				
	SO ₄ ²⁻	1,8				
	Portlandite			0	11,1	21,63
	C-S-H (II)			0	15,97	17,12
	AFm	—		0	0,48	0,51
	HG Si Low			0	2,84	3,03
	Calcite			112	1,8	1,39

Tableau 4.3 – Caractéristiques physiques et minéralogiques des différents sous-domaines. Les concentrations sont représentées en mol/kg de fluide remplissant la porosité

Pour l'échantillon « avec échange », les propriétés de la couche de calcite ont été estimées puisqu'il n'était expérimentalement pas possible de les obtenir à cause de sa trop grande finesse. Cette couche est constituée essentiellement de calcite, nous avons donc attribué une teneur de 100 % de calcite avec une porosité de 24 %, ce qui correspond à une concentration de 112 mol/kg dans la porosité.

4.3.3 Modélisations de la lixiviation d'une pâte de ciment ($E/C = 0,44$) en fonction de son mode de maturation initial à 80°C et pression atmosphérique

4.3.3.1 Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « sans échange »

➤ Profils de concentrations pour les phases majoritaires : CH et C-S-H

La figure 4.4 montre les résultats de la simulation d'un test de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pendant un mois pour les échantillons « sans échange » à 0, 10 et 30 jours. Les graphes indiquent les concentrations des phases minérales (multipliées par la porosité) en fonction de la profondeur du matériau pour les phases suivantes : portlandite, C-S-H et calcite.

- A 0 jour :

Cette figure montre les concentrations initiales imposées pour chaque phase, mais également permet de voir où commence le domaine de la pâte de ciment, à 2 mm sur l'axe x .

- A 10 jours :

Deux zones se détachent : une zone saine et une zone dégradée où la portlandite est absente et les C-S-H (II) (de haut rapport C/S) se décalcifient et se transforment en C-S-H (I) de plus bas rapport C/S. A ce stade, l'épaisseur lixiviée est d'environ 0,8 mm et correspond au front de dissolution de la portlandite. De la calcite commence à précipiter dans le domaine « croûte », défini par la saumure (voir tableau 4.1) qui se trouve en contact avec le domaine de la pâte de ciment. Il est également possible de voir que la calcite se développe dans le

domaine plus large de la saumure. Ainsi, la calcite précipite à deux endroits différents lors de la simulation : à la surface de la pâte de ciment, mais également dans la saumure.

- A 30 jours :

Le front de dissolution totale de la portlandite s'accroît pour atteindre une épaisseur d'environ 1,4 mm. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 3,5 mm après un mois de lixiviation à 80°C mais nous devons rappeler ici qu'il existe certainement une zone périphérique de 150 micromètres physiquement perturbée lors de la découpe des échantillons. Cette dernière a pu jouer un rôle accélérateur vis-à-vis de la diffusion. Pour valider l'influence de cette zone poreuse sur les bords des monolithes de ciment sur la profondeur altérée, il aurait été intéressant d'introduire un domaine supplémentaire dans le modèle 1D : ce domaine « ciment » aurait eu une épaisseur de 150 micromètres et une porosité plus élevée que la matrice saine.

La pâte de ciment est toujours divisée en deux zones : une zone saine et une zone dégradée. La zone dégradée est caractérisée par l'absence de portlandite et la présence de C-S-H de types (I) qui correspondent à des rapports C/S plus faibles que les C-S-H (II). Ces derniers se sont donc décalcifiés.

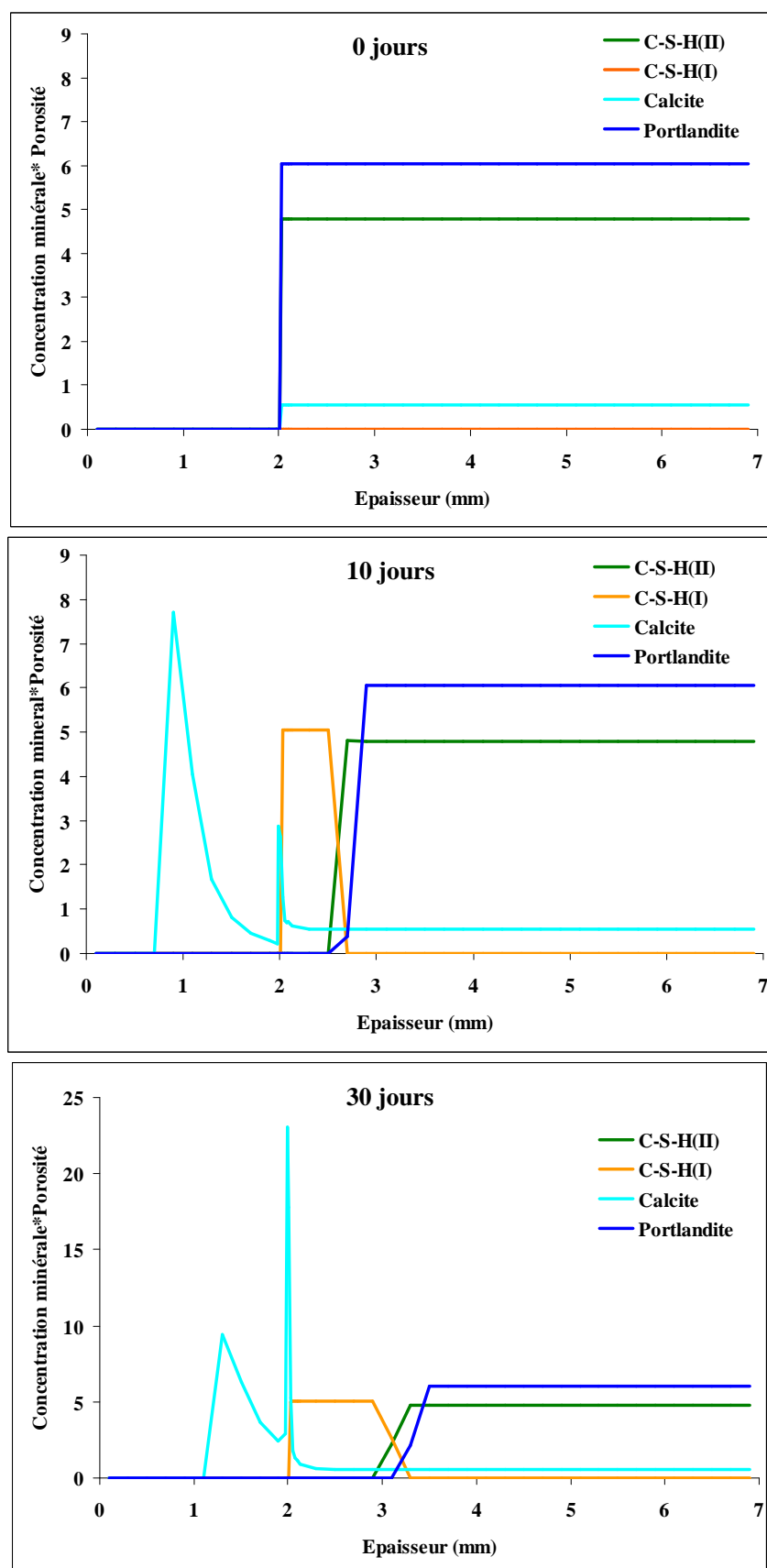


Figure 4.4 – Profils de concentration à différentes échéances pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

➤ **Profils de concentrations pour les phases minoritaires : AFm et hydrogrenat**

La figure 4.5 montre à 0 et 30 jours l'évolution des concentrations de ces phases (multipliées par la porosité).

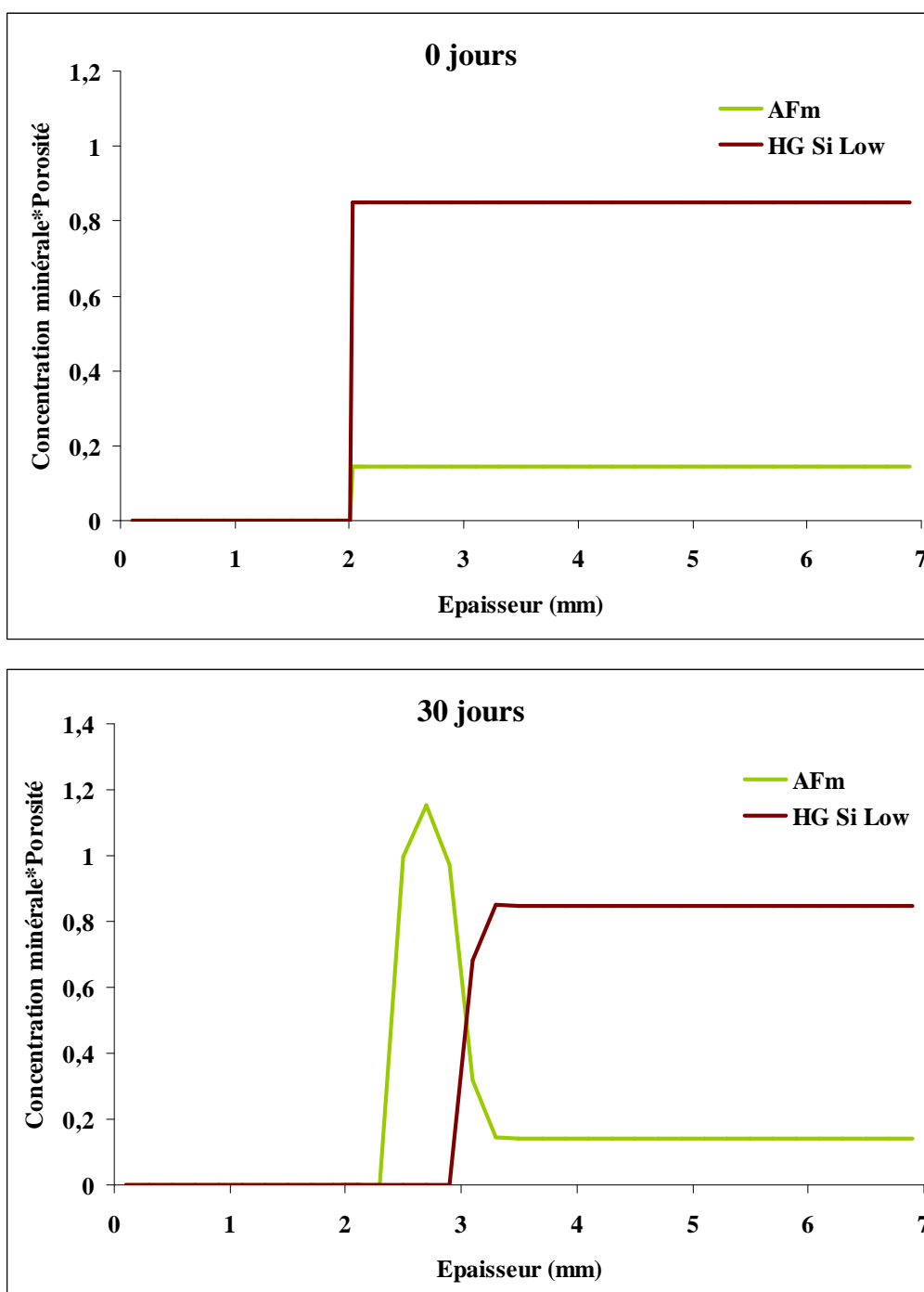


Figure 4.5 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et hydrogrenat présentes dans la pâte de ciment « sans échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

Les hydrogrenats se déstabilisent au profit de l'AFm. En effet, les analyses minéralogiques effectuées après lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C et pression atmosphérique ont montré que l'hydrogrossulaire était partiellement dissous dans les zones dégradées. Dans la simulation, la déstabilisation de cette phase amène à la libération d'ions aluminium et calcium favorisant la présence de l'AFm dans la zone dégradée.

4.3.3.2 Résultats des simulations de lixiviation pour les échantillons « avec échange »

➤ Profils de concentrations pour les phases majoritaires : C-S-H et CH

La figure 4.6 montre les résultats des simulations de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pour les échantillons « avec échange » après 0, 10 et 30 jours. Les graphes indiquent les concentrations des phases minérales (multipliées par la porosité) en fonction de la profondeur du matériau pour les phases suivantes : portlandite, C-S-H(II), C-S-H(I) et calcite.

- A 0 jour :

L'état initial montre les concentrations initiales imposées pour chaque phase dans les différentes zones. Ainsi, ce type d'échantillons présente une zone « Dégradée » où la portlandite a été partiellement dissoute. Une couche de calcite (zone « Croûte »), épaisse de 10 micromètres se situe à la surface de la pâte de ciment, juxtaposée à la zone « Dégradée ».

- A 10 jours :

Une zone dégradée apparaît, où la portlandite est absente et les C-S-H (II) se décalcifient pour donner des C-S-H de type (I). Le front de dissolution de la portlandite se situe à environ 0,35 mm. La concentration de la calcite au niveau de la « croûte », reste constante, mais cette couche s'épaissit.

- A 30 jours :

Le front de dissolution totale de la portlandite s'accroît pour atteindre une épaisseur d'environ 0,4 mm. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 0,25 mm après un mois de

lixiviation à 80°C. Cette différence est certainement à mettre en relation avec l'hypothèse de porosité faite sur la couche initiale de calcite qui serait trop grande. En effet, la simulation met bien en évidence l'épaississement progressif de la couche de calcite durant la lixiviation qui conduit à un ralentissement marqué de la lixiviation après 11 jours : l'épaisseur dégradée n'évolue plus à partir de 15 jours. De plus, contrairement aux simulations précédentes des échantillons « sans échange », la calcite ne se développe plus dans le domaine de la saumure mais uniquement dans le solide. Cela a également été observé expérimentalement.

La pâte de ciment est toujours divisée en deux zones : une zone saine et une zone dégradée. La zone dégradée est caractérisée par l'absence de portlandite. La couche de calcite constitue une forte barrière diffusive. Si la diffusion, dans la pâte de ciment, des ions présents dans la saumure est réduite, il en est de même pour les ions relargués par la pâte de ciment qui doivent diffuser vers la saumure lors du processus de lixiviation. Ainsi, les ions calcium et hydroxydes, issus de la dissolution de la portlandite s'accumulent derrière la couche de calcite. Les C-S-H de plus hauts rapports C/S sont donc à nouveau stabilisés au détriment des C-S-H (I).

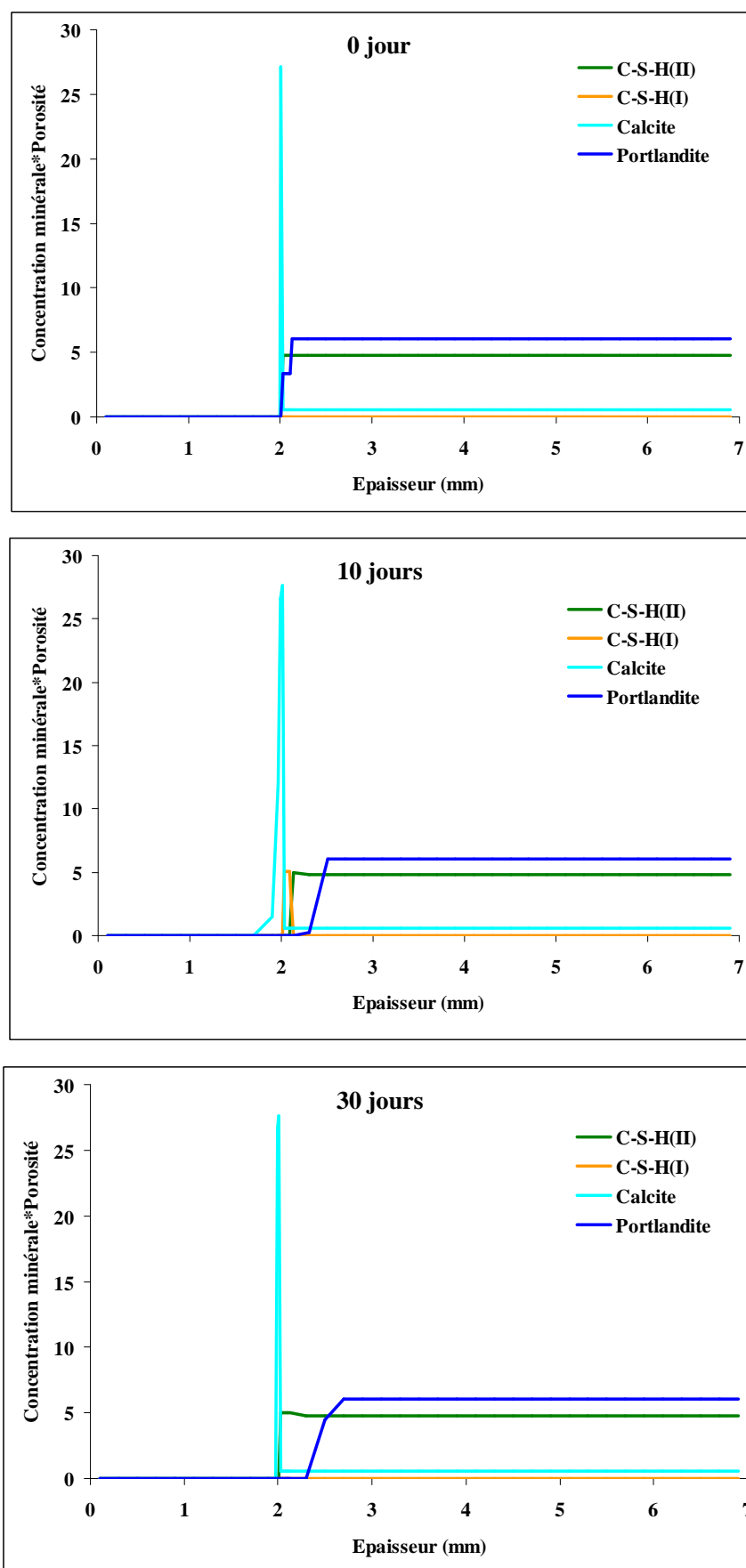


Figure 4.6 – Profils de concentration pour les différents hydrates présents dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

➤ **Profils de concentrations pour les phases minoritaires : AFm et hydrogrenats**

La figure 4.7 montre à 0 et 30 jours l'évolution des concentrations (multipliées par la porosité) des phases AFm et « HG Si low ».

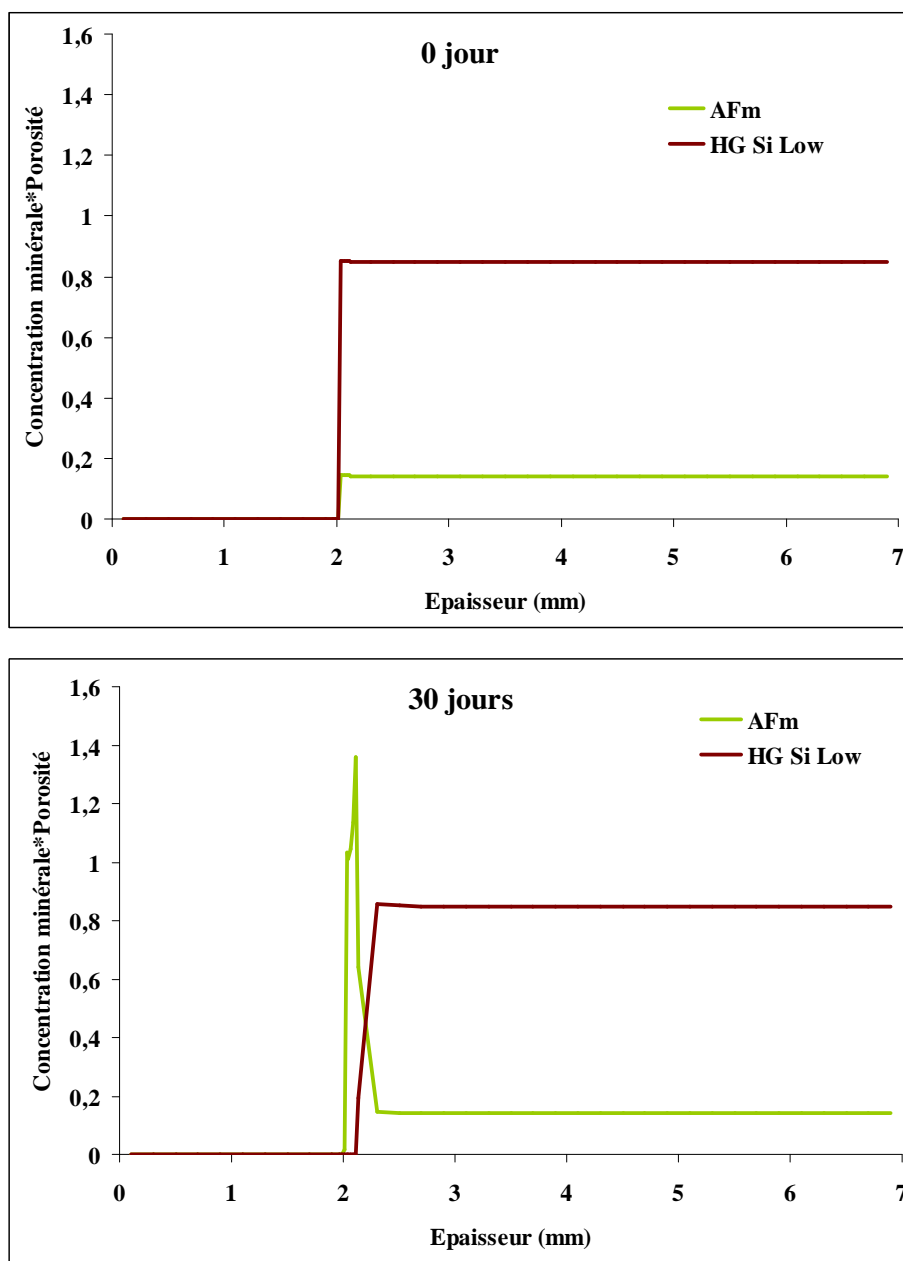


Figure 4.7 – Profils de concentration à différentes échéances pour les phases AFm et « HG Si low » présentes dans la pâte de ciment « avec échange » après simulation d'un mois de lixiviation à 80°C

La déstabilisation de l'hydrogrenat conduit à la libération d'ions aluminium et calcium favorisant la présence de l'AFm dans la zone dégradée. La quantité d'AFm produite lors de la simulation est la même que lors de la simulation de la lixiviation des échantillons de type « sans échange ». La différence réside dans l'épaisseur dans laquelle cette phase croît, qui est plus mince dans le cas présent.

4.3.3.3 Conclusions sur les simulations de lixiviation à 80°C et pression atmosphérique pour les deux types d'échantillons

Pour les échantillons « sans échange », la simulation reproduit les phénomènes majeurs comme l'apparition d'une zone dégradée, dépourvue de portlandite. La décalcification des C-S-H est bien représentée. La simulation met également en évidence un développement d'une couche de calcite à la surface du matériau, ce qui n'est pas observé expérimentalement. A la fin des expériences, des sels (dont la calcite) ont précipité dans les flacons. Cette précipitation de calcite dans le domaine « saumure » est néanmoins bien représentée dans les simulations. L'épaisseur dégradée obtenue par simulation est de 1,4 mm ce qui est en accord avec les résultats de Kamali puisque le coefficient de diffusion utilisé provient des expériences réalisées par cette dernière. Expérimentalement, l'épaisseur lixiviée était de 3,5 mm. Comme nous l'avons déjà suggéré, cette lixiviation plus prononcée est peut être due à l'existence d'une couche mécaniquement altérée de 150 micromètres créée lors de la découpe des échantillons.

Pour ce qui est des simulations de lixiviation pour les échantillons « avec échange », les phénomènes observés expérimentalement sont bien reproduits. La couche protectrice de calcite, initialement formée après maturation, s'épaissit lors des simulations ce qui crée un ralentissement de la diffusion.

Certains aspects pourraient encore être affinés en utilisant de façon plus précise les résultats expérimentaux et notamment les résultats de RMN ²⁷Al concernant la répartition de l'Al. Par exemple, on pourrait considérer des C-S-H contenant de l'Al qui réduiraient la quantité des autres phases comme les AFm.

4.4 Simulations en 2 dimensions de la lixiviation pendant 12 jours de pâtes de ciment à 80°C et pression atmosphérique dans un flacon de 4 litres et dans la cellule de lixiviation en pression

Pour comparer les résultats entre toutes les pressions utilisées et mieux estimer l'effet de la pression, il manque les expériences effectuées à pression atmosphérique dans la cellule de lixiviation HP-HT. La simulation numérique du transport réactif en 2D peut néanmoins être utilisée pour estimer l'épaisseur dégradée d'un échantillon lixivié à 80°C et pression atmosphérique dans la cellule HP-HT.

Ainsi, le but de ces simulations en 2D est de comprendre quelles sont les différences d'environnements pour les pâtes de ciment qui apparaissent dans un flacon de 4 litres, où le débit imposé est de 0,5 litre par jour, et dans la cellule HP-HT où le débit imposé est de 3 litres par jour.

Ces simulations en 2D nécessitant un long temps de calcul (plusieurs jours), nous avons réalisé ces dernières uniquement sur 12 jours, durée suffisante pour dégager les tendances.

4.4.1 Présentation des domaines « flacon » et « cellule »

4.4.1.1 Géométrie pour la simulation de la lixiviation dans le flacon

Cette géométrie a pour but de reproduire les premières expériences de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C et pression atmosphérique dans les flacons de 4 litres. Cette simulation représente les trois cubes de pâtes de ciment placés dans un flacon dont le diamètre est de 14 cm et la hauteur de 27 cm (figure 4.8). La chimie imposée dans les pâtes de ciment correspond aux échantillons « sans échange ». Ces cubes de pâtes de ciment font 2 cm de côté. La saumure est le fluide lixiviant. Le flux de saumure entre par le bas du flacon à un débit de 0,5 litre par jour, cela correspond à une vitesse de déplacement du flux de 6,4 cm par jour. Le maillage a été affiné dans la zone où se trouvent les trois échantillons de pâtes de ciment, afin de simuler plus précisément les conditions expérimentales.

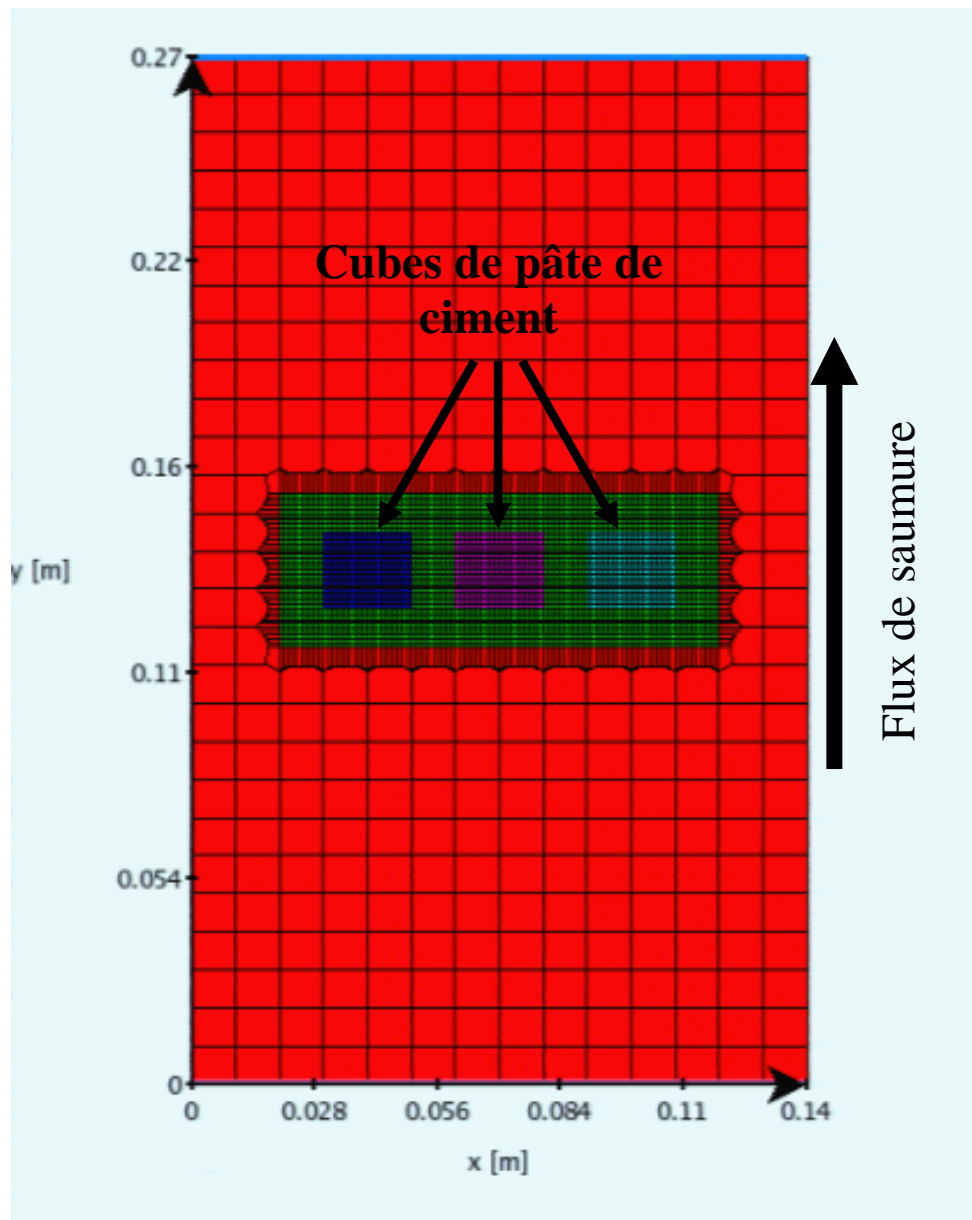


Figure 4.8 – Géométrie imposée pour simuler la lixiviation à 80°C de pâtes de ciment « sans échange » dans les flacons de 4 litres

4.4.1.2 Géométrie pour la simulation de la lixiviation dans la cellule HP-HT

La géométrie de la cellule a été reproduite (figure 4.9). Elle fait 3,8 cm de large pour 57 cm de hauteur. Le maillage est affiné là où les cubes de pâtes de ciment ont été placés (voir agrandissement de la figure 4.9). Le flux de saumure entre par le bas à un débit de 3 litres par jour, soit un déplacement du fluide de 259 cm par jour.

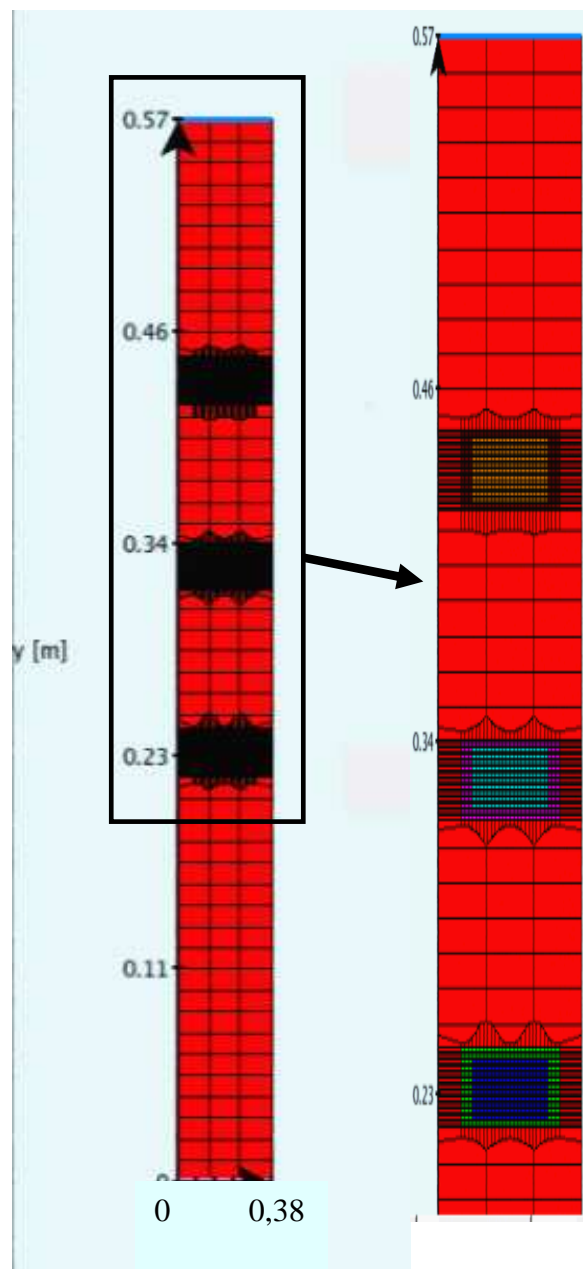


Figure 4.9 – Géométrie imposée pour simuler la lixiviation à 80°C de pâtes de ciment « sans échange » dans la cellule HP-HT

Le tableau 4.4 récapitule les données concernant les domaines « flacon » et « cellule ».

	Flacon	Cellule
Dimensions en cm (diamètre×hauteur)	14×27	3,8×57
Débit (L/j)	0,5	3
Vitesse de déplacement du fluide (cm/j)	6,4	259

Tableau 4.4 – Récapitulatif des données sur les domaines « flacon » et « cellule »

4.4.2 Les différences entre les environnements de lixiviation

4.4.2.1 *pH suivant les deux dispositifs de lixiviation à 12 jours*

La figure 4.10 montre, à la même échéance (12 jours), la variation du pH en fonction du dispositif utilisé : flacon ou cellule HP-HT. A cette échéance, le pH augmente de manière plus significative dans le flacon que dans la cellule HP-HT. Ceci est lié au fait que le flux imposé est plus faible dans le flacon. Ainsi, les quantités d'ions OH^- relarguées par les pâtes de ciment sont plus élevées dans le flacon, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pH de la solution. Ce pH est encore plus élevé entre les échantillons indiquant donc une interaction latérale entre les cubes dans le flacon. Toutefois cette dernière n'entraîne pas de différences notables au niveau de l'épaisseur dégradée expérimentalement. Cette augmentation de pH a été mesurée lors des essais de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » dans les flacons de 4 litres. Le pH mesuré est en moyenne proche de 12 (voir figure 4.11). Au contraire, la vitesse de déplacement du fluide étant plus grande dans la cellule, les ions OH^- relargués par les pâtes de ciment se retrouvent plus vite évacués de la cellule HP-HT, le pH est donc stabilisé par le débit.

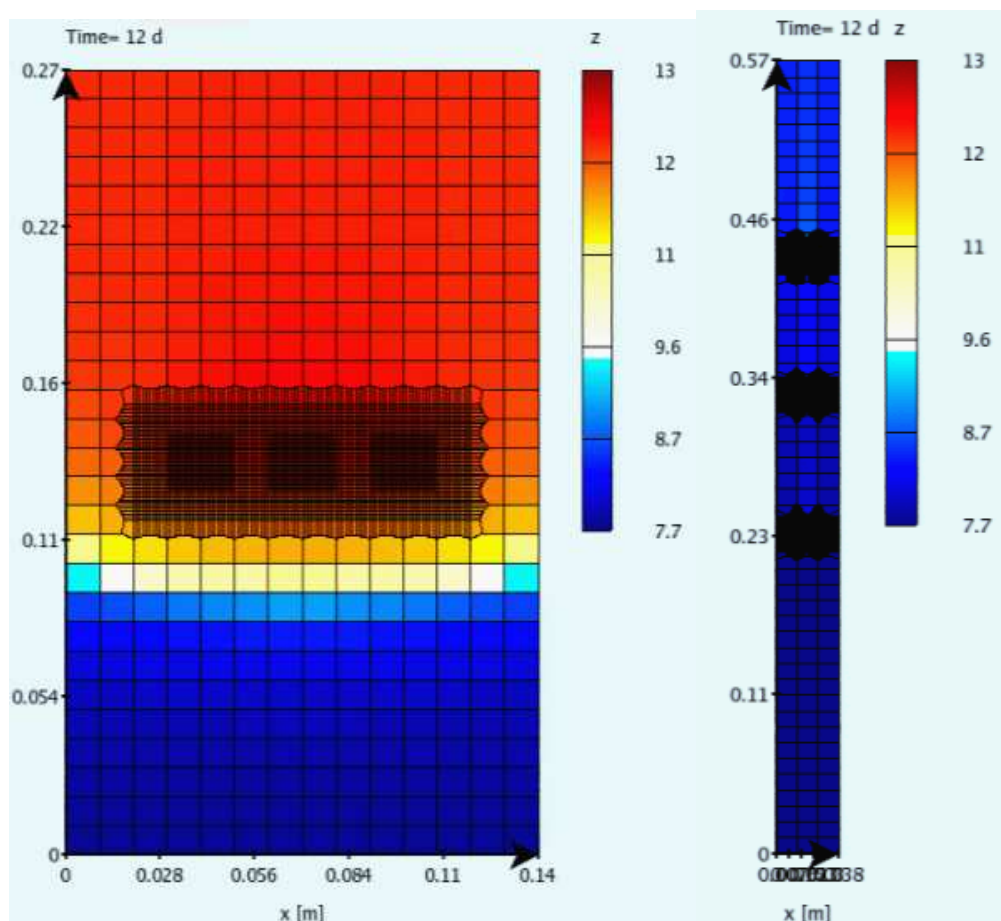


Figure 4.10 – Variation du pH dans le flacon (gauche) et la cellule (droite) à 10 jours

Nous pouvons donc nous attendre à des épaisseurs dégradées plus grandes dans la cellule HP-HT que dans les flacons (ceci est discuté dans le paragraphe 4.4.2.3).

Dans la cellule HP-HT, le pH de la saumure est plus stable car beaucoup moins modifié par la lixiviation des cubes. Cette stabilité du pH a été observée lors des expériences de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar, le pH des lixiviats était maintenu entre 7,7 et 8,5. Cependant, le pH est plus élevé vers le haut de la cellule, ce qui implique une différence de comportement des pâtes de ciment en fonction de leur position dans la cellule comme ceci avait été discuté dans la partie présentant la conception de la cellule HP-HT. Le cube situé au bas de la cellule sera donc plus dégradé que celui en haut. Ceci a bien été observé lors des essais de lixiviation reportés précédemment.

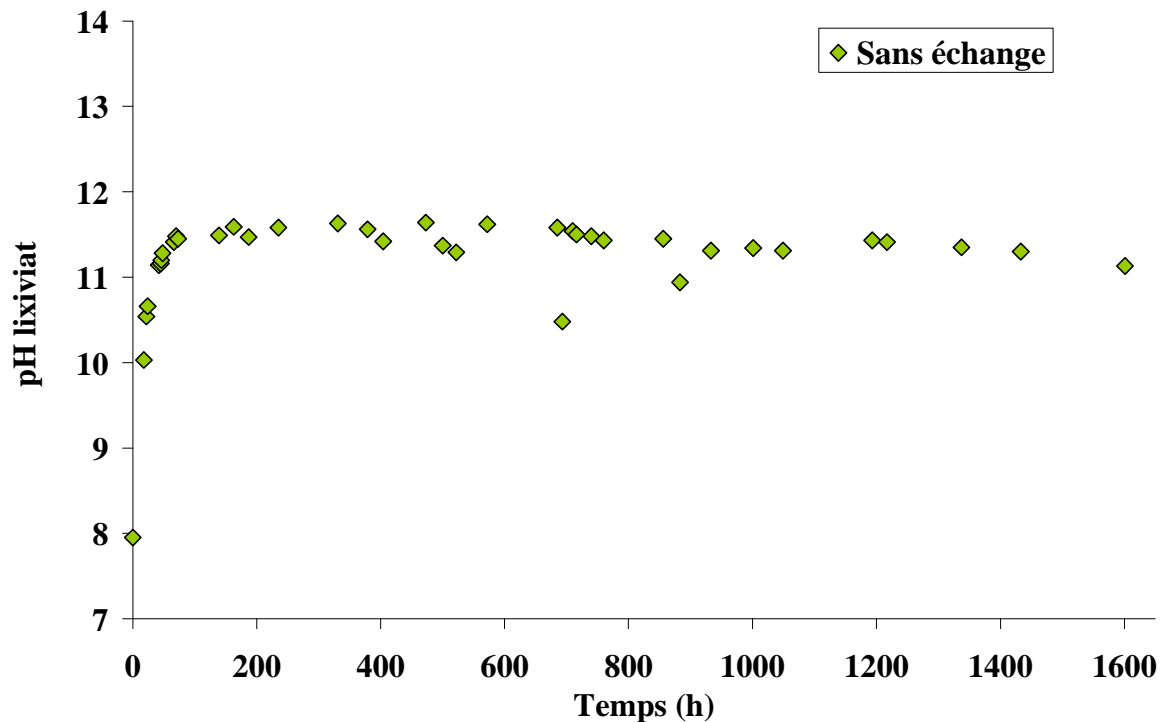


Figure 4.11 – Variation du pH des lixiviats mesuré lors des essais de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans un flacon de 4 litres

4.4.2.2 Les concentrations en calcium dans les récipients à 12 jours

La figure 4.12 montre la variation de concentration en calcium dans le flacon et dans la cellule. Afin de pouvoir observer une différence entre les deux environnements, l'échelle de concentration en calcium a été réduite, elle est comprise entre 0,007 et 0,009 molal.

Nous observons que la concentration en calcium est plus faible autour des monolithes de pâtes de ciment dans la cellule HP-HT. Néanmoins, vu l'échelle imposée, cette différence est minime.

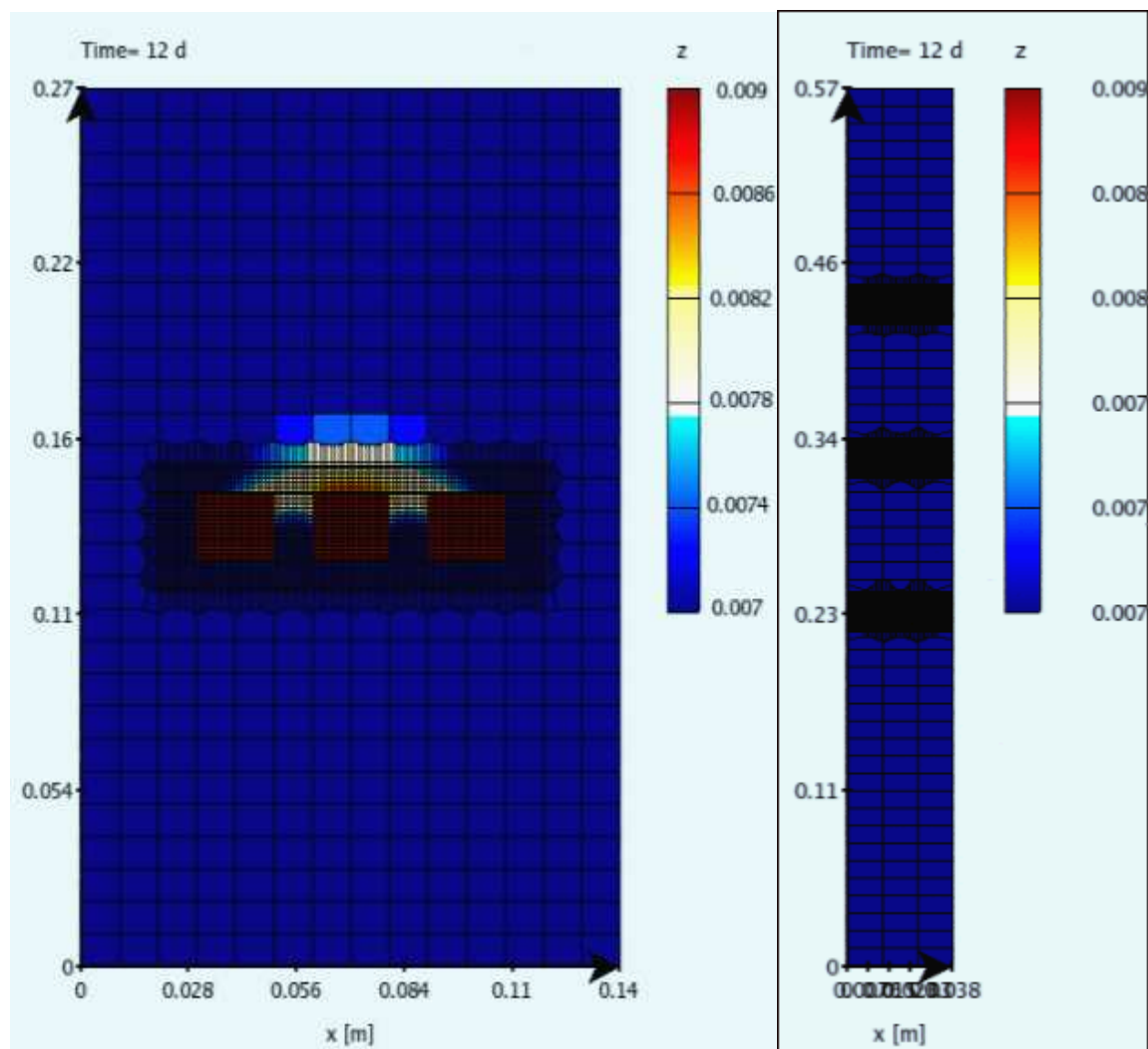


Figure 4.12 – Variations des concentrations en calcium dans le flacon (gauche) et la cellule (droite) à 10 jours

Cette faible différence peut trouver une explication par le fait que le débit de renouvellement est faible, mais le rapport volume/surface est important dans le flacon alors que dans la cellule HP-HT, le débit est élevé, mais le rapport volume/surface est faible. Ces deux conditions de lixiviation ne sont donc pas si différentes vis-à-vis du relargage des ions calcium qui reste faible dans la saumure et donc qui est difficilement dosable comme nous l'avons observé expérimentalement.

4.4.2.3 Les vitesses de dégradation à 12 jours

Les figures 4.14 et 4.15 montrent respectivement, à même échéance de 12 jours, la variation de concentration de la portlandite (concentrations multipliées par la porosité) dans les échantillons lixiviés dans le flacon et dans la cellule HP-HT.

La simulation, pour le flacon, reproduit bien certaines observations expérimentales effectuées lors des essais de lixiviation des pâtes de ciment « sans échange » à 80°C et pression atmosphérique (figure 4.14). Les quatre coins, pour les trois échantillons, sont plus dégradés. Cela a été observé expérimentalement après les essais de lixiviation dans ce type de flacons, car la dégradation s’effectue en deux dimensions.

La simulation qui reproduit la lixiviation des pâtes de ciment dans un flacon de 4 litres fait apparaître de légères différences entre les échantillons. Nous avons vu précédemment que la variation du pH dans le flacon était importante, à cause du débit imposé qui est faible. La figure 4.13 indique également que le pH augmente d’avantage entre les cubes de pâtes de ciment et au-dessus des échantillons.

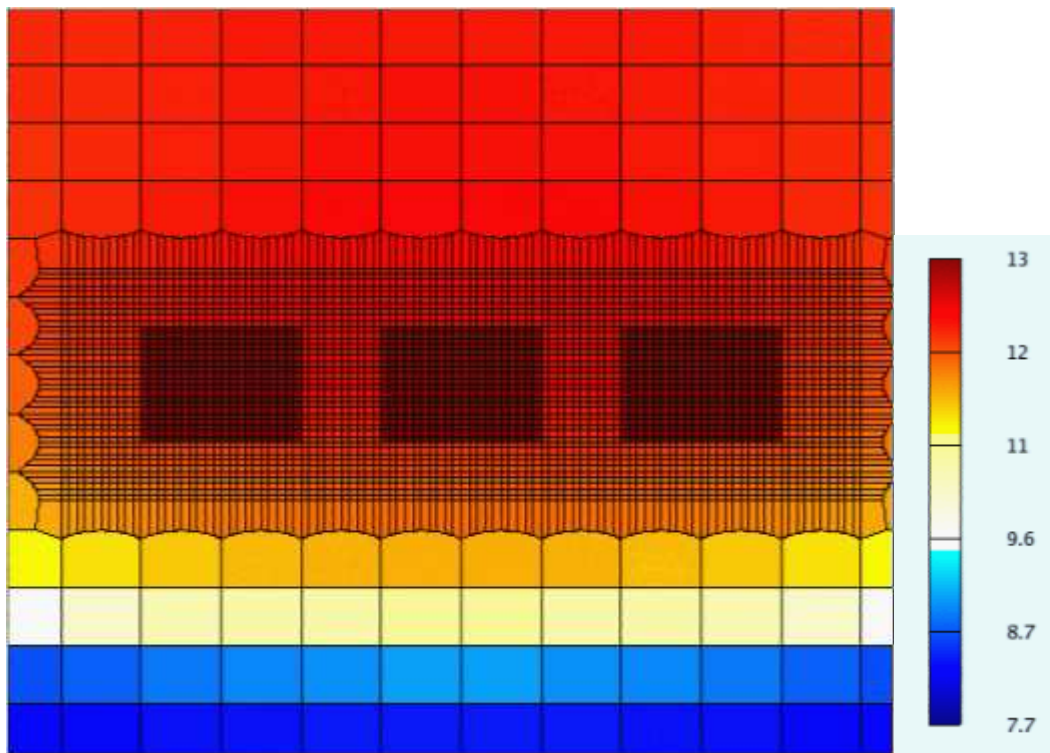


Figure 4.13 – Variation du pH dans le flacon (gauche) à 10 jours (agrandissement)

Ceci implique que les deux côtés pour certains échantillons seront moins dégradés que les autres côtés, ce que montre bien la figure 4.14, si l’on se réfère à l’échelle de concentration de la portlandite.

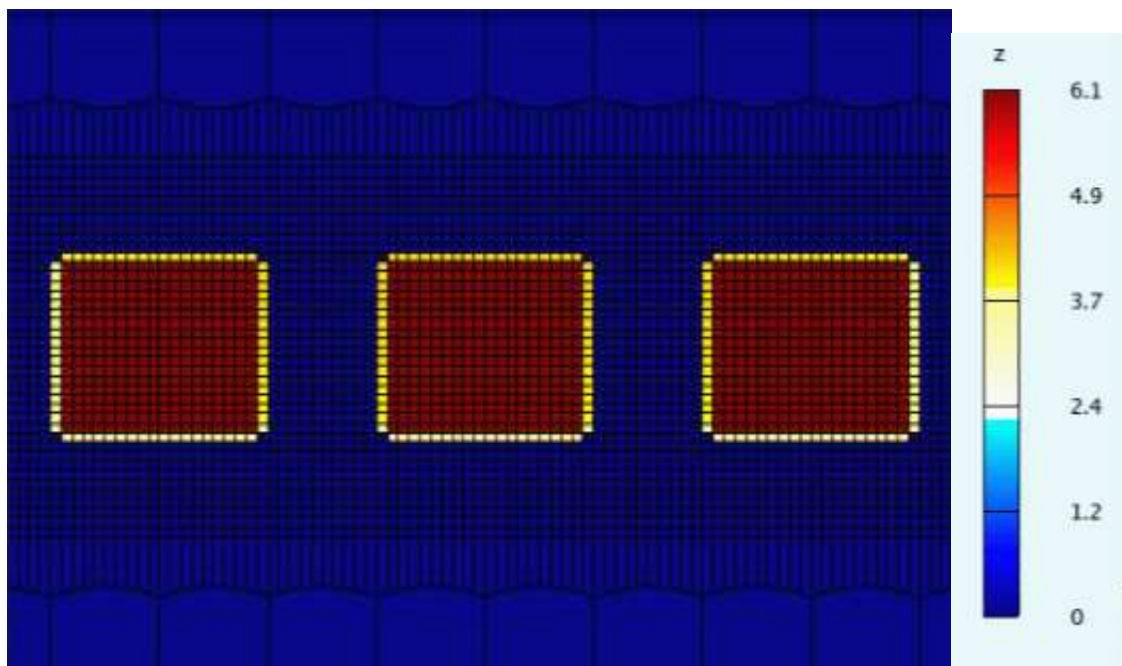


Figure 4.14 – Variation de la concentration de portlandite dans les pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans le flacon

Concernant la simulation représentant un essai de lixiviation dans la cellule HP-HT, nous nous apercevons que la dégradation, à cette échéance, est légèrement plus élevée sur l'échantillon du bas. En effet, l'agrandissement effectué sur la figure 4.15 montre que la concentration en portlandite dans l'échantillon du bas est plus faible que celui du haut de l'échantillon.

Si l'on compare les quantités de portlandite lixiviées dans les deux dispositifs de lixiviation (flacon et cellule HP-HT), on s'aperçoit qu'elles ne sont pas très différentes contrairement à ce que l'on aurait pu penser en considérant les différences de flux. En effet, dans les deux cas, une seule maille est partiellement attaquée. Il reste 5,38 % de portlandite dans cette maille dans le cas de la lixiviation dans la cellule HP-HT et 12,16 % dans le cas de la lixiviation dans le flacon. Ainsi, la lixiviation dans la cellule HP-HT sera donc légèrement plus prononcée que dans le flacon.

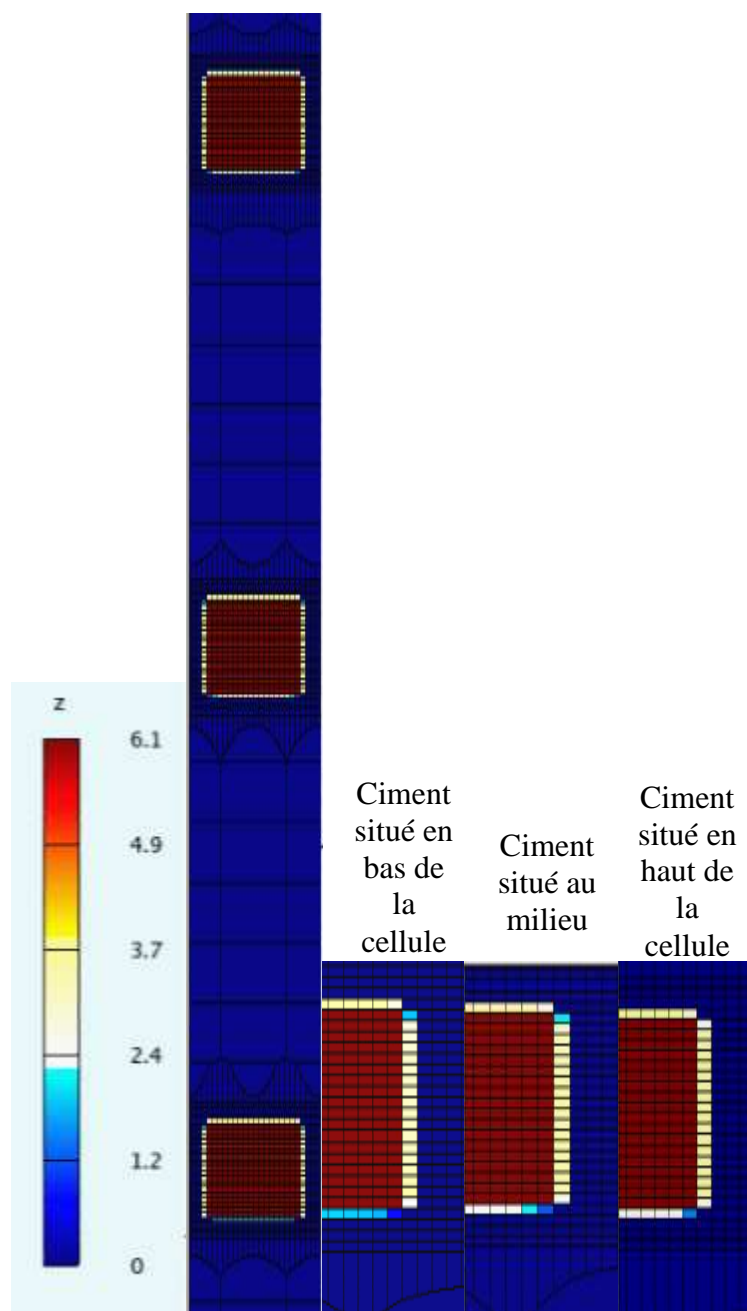


Figure 4.15 – Variation de la concentration de portlandite dans les pâtes de ciment « sans échange » à 80°C dans la cellule PH-PT.
Des agrandissements ont été effectués pour chaque cube pour mieux mettre en évidence les différences (à droite)

4.4.3 Conclusions sur les simulations en deux dimensions

Grâce aux simulations en 2D, HYTEC nous a permis de comparer le comportement des pâtes de ciment « sans échange » en fonction du dispositif de lixiviation. Ceci ouvre la porte à d'autres simulations qui pourraient permettre de mieux comparer les résultats de la littérature entre eux puisque nous avons mis en évidence, lors du premier chapitre, que les conditions expérimentales étaient très variables. Ainsi, si l'on est capable de simuler correctement en 2D une expérience de lixiviation et son dispositif associé, il est ensuite possible de simuler la même expérience de lixiviation pour un autre dispositif permettant ainsi de comparer les résultats entre eux.

Ces simulations confirment que les différences de dispositifs de lixiviation n'expliquent pas à elles seules les phénomènes observés lors des essais de lixiviation aux différentes pressions et donc que la pression a bien un rôle accélérateur de la vitesse de lixiviation.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les résultats apportés par ce travail permettent d'apporter des éléments de réponse aux trois objectifs définis au début de thèse.

Un essai de lixiviation dynamique de pâtes de ciment en conditions géologiques de température et de pression a été réalisé notamment à travers la conception d'une cellule haute pression – haute température (cellule HP-HT). Ce dernier a été opérationnel à 80°C-70 bar et 80°C-200 bar en utilisant une saumure comme solution lixiviante.

Une fois le dispositif mis au point, il a été possible d'identifier l'effet de la pression entre 1 et 200 bar sur les mécanismes de dégradation en essayant également d'estimer d'une part, si l'environnement proche du ciment dans le puits avait une influence et d'autre part, si une pâte de ciment ayant une microstructure plus performante serait moins lixiviée.

Différentes microstructures ont été obtenues à travers deux formulations. La première formulation est une pâte de ciment simple (de rapport massique Eau/Ciment, noté E/C, égal à 0,44), la seconde est un matériau de cimentation dit de haute performance (CHP) contenant des ajouts minéraux de différentes classes granulométriques. Ces ajouts permettent d'optimiser l'empilement granulaire et de réduire la porosité du matériau, tout en favorisant la formation de C-S-H par réaction pouzzolanique. Ces deux formulations sont très différentes vis-à-vis de leur performance lors d'une agression chimique.

D'autre part, deux types de maturation à 80°C ont été réalisés avant l'expérience de lixiviation pour les deux formulations. Une maturation durant laquelle il y a un échange avec la saumure : ce dernier est représentatif de la pâte de ciment directement mise en contact avec

l'horizon géologique. L'autre maturation représentant la pâte de ciment en contact avec le casing conduit à une maturation sans échange avec l'horizon géologique. Si les échantillons « sans échange » n'ont logiquement pas subi d'altération chimique durant la maturation, il n'en est pas de même pour les échantillons « avec échange » qui présentent une épaisseur lixiviée en surface d'une épaisseur moyenne de 100 micromètres, recouverte d'une couche de calcite de quelques dizaines de micromètres.

Des essais de lixiviation ont été entrepris sur ces échantillons à pression atmosphérique pour avoir une référence bien que le dispositif utilisé pour la lixiviation ait été différent. Les pâtes de ciment lixiviées à pression atmosphérique conduisent au comportement habituel observé lors d'une lixiviation : l'épaisseur dégradée correspond au front de dissolution totale de la portlandite. Cette épaisseur dégradée est plus faible dans le cas d'un matériau ayant une microstructure moins poreuse, ou lorsque qu'une couche peu poreuse se développe à la surface des échantillons (comme la couche de calcite formée lors de la maturation « avec échange » des pâtes de ciment). Il est bien retrouvé ici l'effet majeur de la valeur du coefficient de diffusion sur la vitesse de diffusion et donc de l'altération puisque la diffusion gouverne la vitesse de l'altération lors de la lixiviation.

Les pâtes de ciment lixiviées à 70 et 200 bar conduisent à un comportement inhabituel puisque l'épaisseur dégradée est plus grande que le front de dissolution totale de la portlandite. Il existe une zone de dissolution partielle de la portlandite qui croît rapidement au sein de l'échantillon et qui souvent remplace tout le cœur non altéré des échantillons. La pression a donc un fort effet accélérateur pour créer cette zone peu altérée, puisque seule une partie de la portlandite est dissoute. De plus, comme cette zone est le siège de précipitations secondaires, comme de la calcite (la saumure étant chargée en ions carbonates), sa porosité est souvent diminuée. Ceci aboutit donc à ce que la lixiviation de cette zone, conduisant à former la zone la plus externe dans laquelle la portlandite a complètement disparu, soit plus lente. Ainsi, la zone sans portlandite est moins épaisse qu'à pression atmosphérique (par rapport au seul cas directement comparable : « sans échange » à 70 bar). Il existe donc une succession de fronts de dissolution – précipitation et carbonatation dans notre cas, qui complexifient nettement le mécanisme de lixiviation. Ces observations sont assez semblables à ce qui a été observé lors d'une lixiviation statique par du CO₂ supercritique sur une pâte de ciment [RIM,08] avec toutefois des stades de carbonatation moins avancés dans notre cas.

L'effet accélérateur de la pression peut être inhibé lorsque la microstructure est dense sur une épaisseur suffisante. Ainsi, la fine couche de calcite ($< 100 \mu\text{m}$) formée lors de la maturation avec échange de la pâte de ciment n'est pas assez épaisse pour inhiber l'effet de la pression. Dans ce cas, les échantillons ayant été maturés avec ou sans échange, donnent les mêmes résultats lors des tests de lixiviation en pression, contrairement aux tests de lixiviation réalisés à pression atmosphérique. Ces deux types de maturation visaient à reproduire deux conditions limites extrêmes pour la pâte de ciment en fond de puits. On peut donc conclure que si la maturation avant la lixiviation ne conduit pas à former des couches de calcite bien plus épaisses, la pâte de ciment sera rapidement dégradée en fond de puits. De façon opposée,, une pâte CHP ayant sur tout son volume une porosité très faible, inhibe complètement l'effet de la pression sur la durée de nos expériences (80 jours). Ceci démontre tout le bénéfice de l'utilisation de matériaux cimentaires plus performants d'autant plus que l'environnement sera sévère.

Ces résultats indiquent que l'on ne peut pas directement extrapoler les résultats obtenus à pression atmosphérique à des pressions supérieures même de façon modérée puisque 70 bar sont loin de conditions extrêmes. Ce point renforce la pertinence d'avoir mis au point un essai de lixiviation dynamique sous pression.

Cet effet marqué de la pression rend donc impossible la simulation des expériences de lixiviation sous pression avec les principaux codes de transport-réactif usuellement utilisés pour les matériaux cimentaires. Nous avons toutefois utilisé la simulation numérique de façon originale bien qu'à pression atmosphérique à travers des simulations du transport réactif en 2D. Premièrement, nous avons optimisé le positionnement des échantillons dans la cellule de lixiviation avec un système de pâte de ciment simplifié à de la portlandite. Deuxièmement, nous avons simulé l'effet de changements de dispositifs expérimentaux (ou de conditions expérimentales), afin d'estimer la lixiviation de la pâte de ciment avec la cellule HP-HT à pression atmosphérique puisque l'expérience de lixiviation à pression atmosphérique avait été réalisée avec un autre dispositif expérimental. Cette utilisation des codes de transport-réactif ouvre la porte à d'autres simulations qui pourraient permettre de mieux comparer les résultats de la littérature entre eux puisque nous avons mis en évidence, lors du premier chapitre, que les conditions expérimentales étaient très variables. Ainsi, si l'on est capable de simuler correctement en 2D une expérience de lixiviation et son dispositif associé, il est ensuite

possible de simuler la même expérience de lixiviation pour un autre dispositif permettant ainsi de comparer les résultats entre eux.

Perspectives

Cette étude était ambitieuse car, outre les difficultés expérimentales et analytiques puis les difficultés d'interprétation rencontrées à cause de l'effet marqué de la pression, nous avons étudié des matériaux cimentaires réels et non modèles (comme auparavant via des phases pures). De plus, la solution lixiviante était complexe et pas forcément adaptée.

Il conviendrait donc revenir à des systèmes plus simples pour confirmer, voire généraliser les résultats obtenus lors de ce travail. Il serait donc bénéfique de revenir à des cas plus simples de lixiviation en les réalisant avec de l'eau pure. En effet, les résultats expérimentaux exposés dans ce mémoire concernent presque exclusivement les phases solides et très peu la phase aqueuse récupérée lors des expériences de lixiviation (hormis le pH de cette dernière). Ceci est encore une conséquence de l'utilisation d'une saumure fortement chargée en ions qui rend plus complexe les analyses des éléments Al et Si qui sont sous forme de traces, mais aussi le Ca qui lui aussi est présent en faible quantité (à cause des fortes concentrations en alcalins). Ainsi, il n'a pas été possible de tracer les courbes typiques représentant le cumul des ions relargués en fonction de la racine carrée du temps pour vérifier dans ces conditions que les processus mis en jeu sont majoritairement contrôlés par la diffusion. D'autre part, si les expériences de lixiviation sous pression et température à l'eau pure conduisent à des effets semblables aux nôtres, ceci confirmerait que la différence de mécanisme observé n'est pas principalement due à une forte accélération du transport des carbonates dans la matrice cimentaire.

Une fois les mécanismes impliqués mieux compris, il serait nécessaire de simuler ces derniers dans les codes de transport-réactif. Outre la prise en compte de l'effet de la pression sur les coefficients de diffusion, il conviendrait également d'améliorer les bases thermodynamiques associées. En effet, la pression semble aussi avoir un impact non négligeable sur les équilibres chimiques et notamment le rapport C/S des C-S-H plus ou moins bien cristallisés qui sont formés. Nous avons en effet observé une diminution de la quantité de portlandite dans le cœur sain entre 70 et 200 bar.

Annexes

Annexe 1 : Procédé de fabrication des gâchées de pâtes de ciment

Ce procédé concerne la première un mélange eau-ciment de rapport E/C de 0,44 et le Ciment Haute Performance (E/C = 0,27). Le mélange s'effectue dans un mixeur (Figure 1), les étapes étant les suivantes :

Pâte de ciment (E/C = 0,44) :

- Mettre l'eau
- Faire tourner le mixeur à faible vitesse (1400 t/min)
- Ajouter le ciment (en 15 secondes maximum)
- Faire tourner à grande vitesse (4000 t/min) durant 35 secondes.



Figure 1 – Mixeur servant à la fabrication des gâchées de pâtes de ciment

Avant d'être placée dans les cellules pour hydratation, la gâchée est mise dans un récipient et agitée durant 20 minutes à l'aide d'un agitateur à pale (Figure 2).



Figure 2 – Agitateur servant à homogénéiser la gâchée de pâte cimentaire

Ciment de Haute Performance (CHP) :

- Mettre l'eau
- Faire tourner le mixeur à faible vitesse (1400 t/min)
- Ajouter l'anti-mousse et le Disal
- Mettre le mélange ciment-fumée de silice et quartz broyé
- Faire tourner à grande vitesse (4000 t/min) durant 35 secondes.

Annexe 2 : Principe des techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le M.E.B. nous permet d'obtenir des informations sur la texture et la structure de nos échantillons. Les observations ont été réalisées sur pâtes saines et dégradées, nous permettant de discriminer la composition des hydrates dans les différentes zones des échantillons dégradés. Les analyses sur sections polies et sur fracture nous permettent de mieux appréhender la topographie du matériau et les formes cristallines (plaquettes de portlandite, phases anhydres par exemple). Les échantillons sont métallisés au carbone afin d'obtenir des analyses plus fines sur sections polies lorsque des profils de concentrations pour certains éléments sont indispensables, ou pour avoir des informations sur la chimie en certains points de la section. Les analyses au M.E.B ont été effectuées à l'UMR PBDS (Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires) de l'Université de Lille, ainsi qu'au Département Génie Civil et Environnemental de L'Ecole des Mines de Douai. Les conditions d'analyses étaient de 20 kV pour la tension d'accélération, 10,1 mm pour la distance de travail et le temps de comptage pour les analyses EDS étaient de 40 secondes par point.

La Diffraction des Rayons X

Cette technique permet d'identifier les phases bien cristallisées : elle est donc systématiquement utilisée pour l'analyse minéralogique de nos pâtes de ciment. Les phases rencontrées de manière usuelle dans ce type de matériau peuvent être identifiées comme la portlandite, les sulfoaluminates, les carbonates (la calcite principalement), ainsi que les phases anhydres (C_2S , C_4AF etc.). Cette méthode reste qualitative. Les C-S-H, quant à eux, sont plus difficilement mis en évidence du fait de leur caractère amorphe. Ces hydrates sont difficiles à quantifier mais ils sont tout de même mis en évidence sur un diffractogramme par un halo

diffus aux alentours d'un angle 2θ de 35° avec une anticathode de Cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha}$) comme le montre la figure 1.

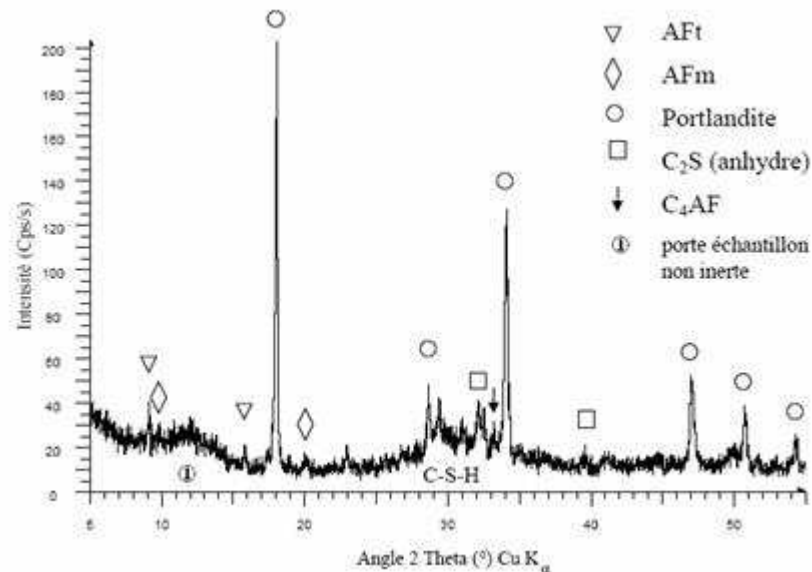


Figure 1 – Diffractogramme des rayons X d'une pâte de ciment durcie de E/C de 0,4 [PLA,02]

Les échantillons sont finement broyés pour être analysés sous forme de poudre qui elle-même est pressée sous forme de pastille dans un porte-échantillons. Le diffractomètre utilisé est le modèle BRUKER AXS D8 Advance du Département de Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, qui utilise la radiation $Co K\alpha$ ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) émise par une anticathode de cobalt.

- Préparation des échantillons : broyage $< 80 \mu m$ et séchage en étuve à $105^\circ C$.
- Intervalle d'acquisition des diagrammes : 5 à $99,9^\circ 2\theta$.
- Pas : $0,036^\circ/7 \text{ sec}$.
- Température de la chambre pendant l'analyse : $25^\circ C$.

L'Analyse Thermo-Gravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) permet d'évaluer de manière quantitative la perte de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. L'analyse thermodifférentielle (A.T.D.), quant à elle, renseigne sur les variations de température d'un échantillon pendant son chauffage, ce qui permet de mettre en évidence des réactions endothermiques, ou

exothermiques. Nous avons essentiellement utilisé l'A.T.G. qui permet, grâce à la mesure de la perte en eau d'un échantillon lors d'une montée en température, d'accéder à la proportion massique de chaque phase dans cet échantillon.

Ainsi, dans le cas d'une pâte de ciment, la perte en eau en deçà de 100°C correspond à la présence d'eau libre dans l'échantillon, la perte en eau entre 100°C et 300°C correspond à l'eau liée des C-S-H et de l'ettringite. La perte de masse liée à la libération de l'eau lors de la décomposition de la portlandite se situe aux alentours de 430°C – 550°C. Enfin, la quatrième perte de masse se situe entre 600°C et 900°C et est due à la présence de carbonates (CaCO₃).

Pour une analyse plus complète, les résultats obtenus par A.T.G. sont dérivés et lissés afin d'obtenir des courbes de dérivées thermogravimétriques (D.T.G.). Celles-ci sont intéressantes puisqu'elles présentent des pics qui traduisent des points d'inflexion des courbes A.T.G. ; elles font ainsi mieux ressortir les réactions qui se produisent et permettent une lecture plus claire des plages de température de décomposition.

Le pic D.T.G. de déshydratation de la portlandite apparaît sous la forme d'un pic endothermique fin. Les autres pics (endothermiques également), situés sous 400°C, sont larges car les pertes en eau s'étalent sur un large domaine de température et se recouvrent systématiquement, ce qui ne permet pas de séparer nettement l'eau libre de l'eau liée, et qui rend également la quantification des C-S-H et de l'ettringite délicate. En revanche, l'analyse de la mesure de la quantité d'eau libérée par la portlandite est plus simple, sa teneur peut être calculée par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{Ca(OH)}_2 (\%) &= \frac{\Delta m_{(500^\circ\text{C})}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100 \\ \text{Ca(OH)}_2 (\%) &= \frac{\Delta m_{(500^\circ\text{C})} \times 4,11}{m_{\text{échantillon}}} \times 100 \end{aligned} \quad (\text{eq.1})$$

$\Delta m_{(500^\circ\text{C})}$ représente la perte de masse lors de la décomposition de la portlandite en g

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ représente la masse molaire de la portlandite en g/mol

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ représente la masse molaire de l'eau en g/mol

$m_{\text{échantillon}}$ représente la masse de l'échantillon en g

Les échantillons sont analysés à l'état de poudre et mis dans un creuset ; un balayage à l'argon est effectué pour éviter tout risque de carbonatation durant l'analyse. L'appareil utilisé

est le modèle NETZSCH STA 449 C du Département de Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

La Résonance Magnétique Nucléaire

Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) est une méthode spectroscopique basée sur l'évolution du moment magnétique des noyaux placés dans un champ magnétique. Cette technique expérimentale permet d'obtenir des informations concernant l'environnement local du noyau étudié.

Le phénomène de résonance

Le phénomène de résonance est lié à l'existence d'un moment cinétique de spin du noyau, noté \vec{P} , et à celle d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire et n'apparaît que lorsque le noyau est soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 . Il y a alors levée de dégénérescence des niveaux d'énergie Zeeman des noyaux. Les transitions entre les niveaux d'énergie sont à l'origine du phénomène de résonance.

- Moment cinétique de spin du noyau :

Le moment cinétique provient de la rotation d'une particule chargée sur elle-même, appelée rotation de charge. La norme du moment cinétique est liée au spin du noyau et à la constante de Planck selon l'équation 1 :

$$P = h/2\pi (I(I+1))^{1/2} \quad (\text{eq.1})$$

I représente le moment de spin du noyau

La projection de P est quantifiée sur un axe Oz à l'aide de cette relation :

$$P_z = mh/2\pi \quad \text{et} \quad -I = m = I \quad (\text{eq.2})$$

m représente le nombre quantique magnétique

- Moment magnétique :

Le moment magnétique du noyau est colinéaire au moment cinétique (équation 3).

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P} \quad (\text{eq.3})$$

γ représente le rapport gyromagnétique.

Ce moment magnétique apparaît en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 imposé selon l'axe Oz comme le montre la figure 2.1. La projection de $\vec{\mu}$ selon Oz est quantifiée par : $\mu_z = \gamma \hbar m$.

A l'équilibre thermique, la distribution des populations sur les niveaux d'énergie suit une loi de type Boltzmann créant une magnétisation macroscopique (équation 4).

$$\vec{M}_0 = \chi \vec{B}_0 \quad (\text{eq.4})$$

χ représente la susceptibilité magnétique.

L'excitation

L'application du champ magnétique induit un couple des moments magnétiques qui tournent autour de \vec{B}_0 avec une vitesse de rotation ω_L (équation 5).

$$\omega_L = \gamma B_0 = 2\pi \nu_L \quad (\text{eq.5})$$

ν_L représente la fréquence de précession de Larmor.

Soit (O, x', y', z) un référentiel en rotation autour de l'axe Oz du repère fixe (O, x, y, z) à la vitesse ω égale à ω_L . Les moments magnétiques nucléaires étant fixes dans ce référentiel, le champ magnétique effectif \vec{B}_{eff} est nul à la condition de résonance ($\omega = \omega_L$) comme le démontre l'équation 6.

$$\vec{B}_{eff} = (\omega_L - \omega) / \gamma = 0 \quad (\text{eq.6})$$

Un champ de radiofréquence \vec{B}_1 ($B_1 = b_1 \cos(\omega t)$) est appliqué perpendiculairement à \vec{B}_0 suivant l'axe Ox', b_1 étant l'amplitude du signal et t le temps. \vec{B}_1 est fixe dans le référentiel tournant et le champ effectif lui est égal. La magnétisation \vec{M}_0 décrit un mouvement de précession autour de \vec{B}_1 (Figure 2.2), dans le plan (z O y'). L'angle α entre \vec{M}_0 et l'axe Oz est alors : $\alpha = \gamma b_1 t$. En appliquant \vec{B}_1 pendant une durée τ telle que : $\alpha = \gamma b_1 \tau = \pi/2$, la magnétisation devient colinéaire à l'axe Oy'. L'aimantation est conservée du fait de la rapidité des processus de basculement (équation 7).

$$M_{//} = 0 \text{ et } M_{\perp} = M_0 \quad (\text{eq.7})$$

$M_{//}$ représente la projection de \vec{M}_0 selon l'axe Oz ,

M_{\perp} représente la projection de \vec{M}_0 selon l'axe Oy'.

L'état précédent est dit hors équilibre, le système retourne de lui-même dans la configuration la plus stable (équation 8) :

$$M_{//} = M_0 \text{ et } M_{\perp} = 0 \quad (\text{eq.8})$$

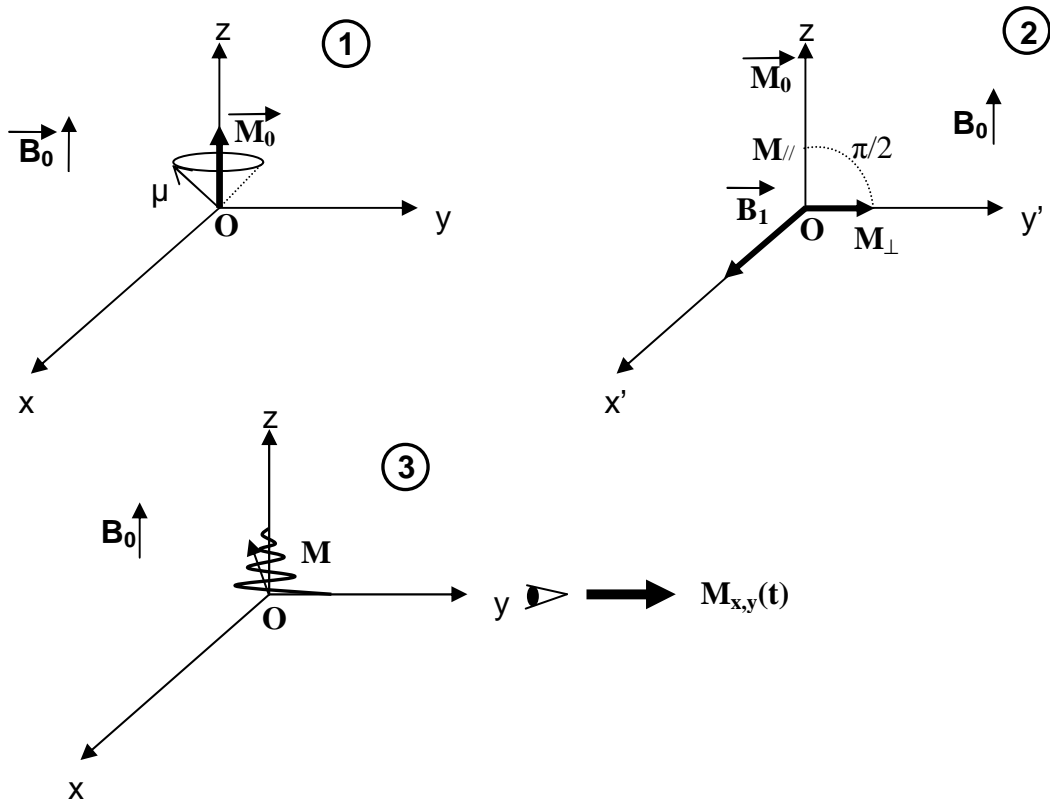


Figure 2– Évolution de la magnétisation durant une expérience de R.M.N. en Impulsion Unique, (In Porteneuve [POR,01])

La relaxation

La relaxation est le retour du système à la position d'équilibre quand il n'est plus sous l'influence de \vec{B}_1 . Elle est décrite par deux phénomènes distincts liés à M_{\perp} pour le premier et à M_{\parallel} pour le second (Figure 2.3). La relaxation, notée T_2 , de M se fait par des échanges de type "flip-flop" entre spins, ceci sans variation d'énergie : deux spins de même fréquence et de signes opposés changent d'état sans interactions avec le réseau. Ce phénomène, également appelé diffusion de spin, est dû aux interactions avec les noyaux voisins. Elle provient aussi des effets dipolaires homonucléaires et hétéronucléaires, ainsi que de l'anisotropie de déplacements chimiques (que nous expliquerons par la suite).

La relaxation, notée T_1 , de M_{\parallel} provient des interactions spin-réseau dû aux perturbations thermiques et s'accompagne d'échanges d'énergie.

Dans le cas des liquides, T_1 et T_2 peuvent être égaux. Dans le cas des solides, $T_2 \ll T_1$. C'est au cours de la relaxation qu'est enregistrée l'évolution de la magnétisation en fonction du temps. Ce signal, dit de précession libre (Free Induction Decay noté F.I.D.), est constitué de sinusoïdes amorties exponentiellement au cours du temps. Sa transformée de Fourier est une lorentzienne centrée sur la fréquence de précession de Larmor ν_L (Figure 3).

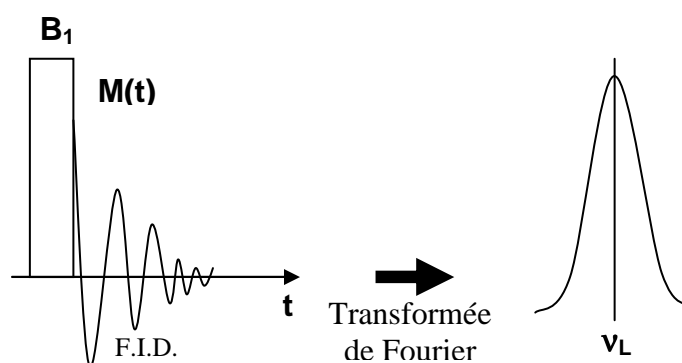


Figure 3 – Obtention du spectre R.M.N. par transformée de Fourier du signal de précession libre

L'anisotropie du déplacement chimique

Les électrons qui gravitent autour du noyau créent un champ s'opposant au champ extérieur (diamagnétisme). L'effet d'écran varie en fonction du type d'atome et de son

environnement électronique. De plus, il n'est pas le même dans toutes les directions de l'espace. Il existe alors un tenseur d'anisotropie σ lié aux axes cristallographiques (géométrie). L'existence de cet effet d'écran induit une modification de la fréquence de résonance : ν_L est alors égale à

$$\nu_L = \gamma(1-\sigma)B_0/2\pi \quad (\text{eq.9})$$

Cette variation est appelée déplacement chimique. Pour permettre une comparaison plus commode entre des spectres enregistrés à l'aide de spectromètres opérant à des valeurs différentes de B_0 , une échelle appelée "delta", δ , est employée. Celle-ci s'exprime en parties par million (ppm) et est définie par la relation 10 :

$$\delta_{\text{ppm}} = 10^6 \times (\nu_L - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}} \quad (\text{eq.10})$$

ν_{ref} étant la fréquence de résonance d'une substance de référence (nous dirons par la suite quelles sont les références prises pour nos expériences).

Dans les solides la molécule ne se réorientant pas, le déplacement chimique dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique.

La rotation à l'angle magique – Magic Angle Spinning (MAS)

Plusieurs techniques expérimentales permettent de minimiser l'influence des interactions citées précédemment afin d'améliorer la résolution des spectres.

La rotation à l'angle magique consiste à faire subir à l'échantillon une rotation rapide autour d'un axe incliné de $\theta = 54^\circ 44'$ par rapport à la direction du champ magnétique externe B_0 . Ceci permet de réduire à la fois l'influence des interactions dipolaires et d'obtenir la valeur isotrope de l'anisotropie du déplacement chimique. Ces interactions, correspondant toutes deux à un tenseur, s'expriment en fonction d'un terme $(3\cos^2\theta - 1)$. La valeur de l'angle magique annule ce terme : le couplage dipolaire disparaît et l'anisotropie du déplacement chimique est ramenée à sa valeur isotrope.

Le spectre obtenu par cette technique est constitué d'un pic principal et de bandes satellites, appelées bandes de rotations, qui sont des échos du signal principal créés lors de l'impulsion.

L'intensité des bandes de rotations est d'autant plus importante que la vitesse de rotation est faible par rapport au champ magnétique B_0 . Pour une vitesse de rotation donnée, l'intensité des bandes rotations augmente avec la valeur du champ. Celles-ci sont disposées de part et d'autre du pic central et leurs positions sont décalées en fréquence par des multiples entiers de la fréquence de rotation. L'augmentation de la vitesse de rotation se traduit sur le spectre par un éloignement des bandes de rotation par rapport au pic central et une diminution de leur intensité. La résolution est améliorée avec l'augmentation de la vitesse de rotation, qui peut atteindre 35 kHz actuellement.

Applications à nos échantillons de la R.M.N.

La Résonnance Magnétique Nucléaire du solide s'est imposée comme un outil parfaitement adapté à l'étude des phases cimentaires, car elle permet de mettre en évidence les hydrates cristallins, mais aussi ceux qui sont mal cristallisés ou possédant uniquement un ordre local tels que les C-S-H. Cette technique permet de sonder tous les environnements chimiques d'un noyau (^{29}Si et ^{27}Al dans notre étude), et donc d'identifier les phases présentes dans un échantillon, et de les quantifier.

La R.M.N. du silicium (noyau ^{29}Si) permet de discriminer les différents tétraèdres silicatés Q^n . La table de déplacement chimique du silicium est bien connue (Figure 4), et permet en effet de distinguer les espèces silicatées par le degré de connectivité des tétraèdres SiO_4 . La référence externe de déplacement chimique utilisée pour le silicium est le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ou TMS.

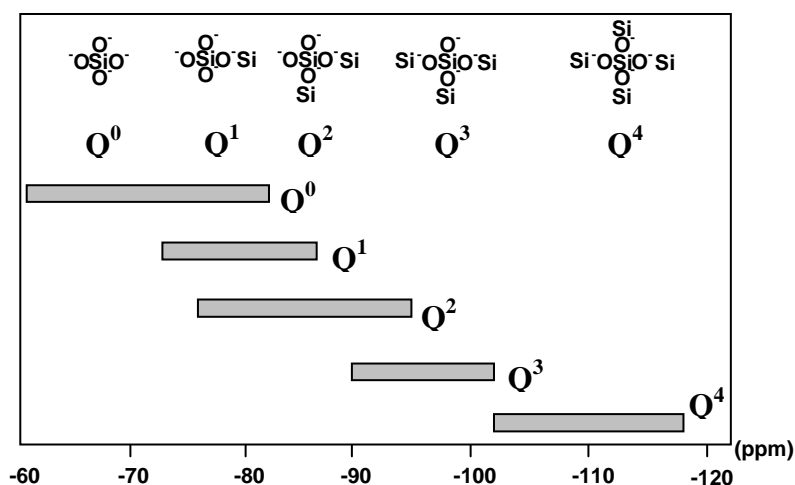


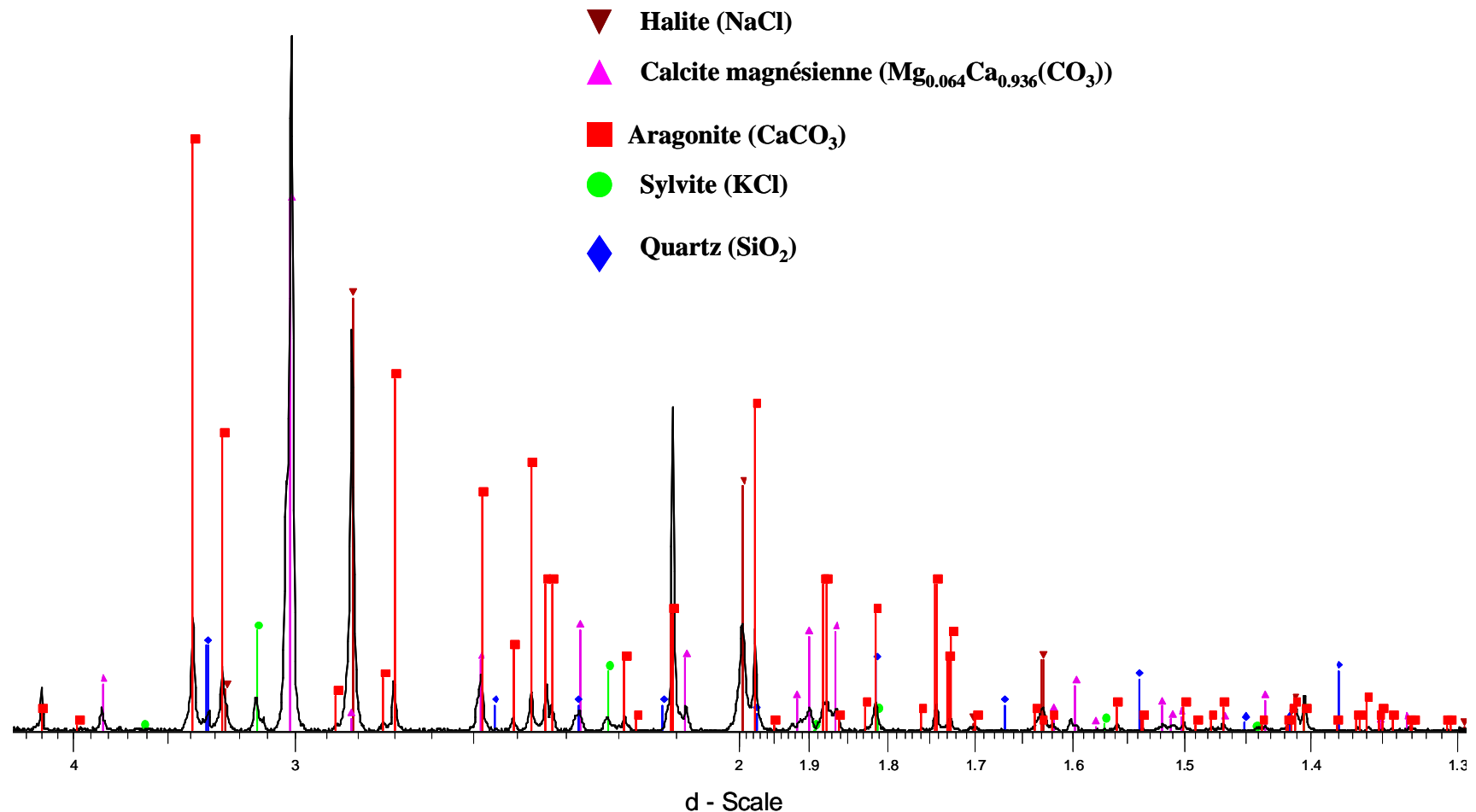
Figure 4 – Table de déplacement chimique du silicium et connectivité des Q^n correspondante (In Médugin [MED,01])

Ainsi, un tétraèdre isolé donnera en R.M.N. une signature du ^{29}Si dans la zone Q^0 , un tétraèdre relié à un seul autre tétraèdre aura un déplacement chimique dans la zone Q^1 , etc. Dans le cas d'un noyau de spin $1/2$, comme le ^{29}Si , l'Impulsion Unique (Single Pulse Excitation, S.P.E.) nous permet d'obtenir des analyses quantitatives sur les différentes espèces de silicium qui coexistent dans l'échantillon de ciment [ZAN,95]. L'aire des pics étant proportionnelle à la quantité de l'entité ^{29}Si correspondante, il est donc possible d'obtenir des renseignements sur la longueur moyenne des chaînes silicatées des C-S-H par le rapport Q^1/Q^2 , ou sur la connectivité de ceux-ci.

La R.M.N. de l'aluminium (^{27}Al) nous permet de mettre en évidence les phases aluminates (AFm, AFt), les hydrogrenats ainsi que les éventuelles substitutions dans les C-S-H. Le déplacement chimique de l'aluminium est référencé par rapport au $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 1 M..

Les échantillons sont réduits en poudre et placés dans des rotors en zircone (ZrO_2) de 4mm de diamètre, eux-mêmes placés dans une sonde spécifique à cette taille. Les expériences de R.M.N. se font en impulsion unique pour les deux noyaux à l'aide d'un spectromètre BRUKER ASX 500 situé à l'ESPCI, offrant un champ de 11,5 T et fonctionnant à 129,80 MHz pour le ^{27}Al et à 99,305 MHz pour le ^{29}Si .

Annexe 3 : Diagramme de diffraction des sels retrouvés après lixiviation des pâtes de ciment à 80°C et pression atmosphérique



Bibliographie

[ACK,87] Acker, J.G., Byrne, R.H., Ben-Yaakov, Feely, R.A. The effect of pressure on aragonite dissolution rates in seawater. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51, pp. 2171-2175 (1987).

[ADE,92] Adenot, F. Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans (1992).

[ADEN,92] Adenot, F., Buil, M. Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. *Cement and Concrete Research*, 22, pp. 489-496 (1992).

[API,95] Specification for cements and materials for well cementing, API Spec. 10 A, 22nd edn., American Petroleum Institute, Washington, DC (1995).

[BAR,02] Barbarulo, R. Comportement des matériaux cimentaires : action des sulfates et de la température. Thèse de Doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Laval (Québec) (2002).

[BAR,06] Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O. Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores. IADC/SPE 98924 (2006).

[BEN,92] Bentz, D., Garboczi, E. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity, *Materials and Structures*, 25, pp. 523–533 (1992).

[BEN,95] Bensted, J., Audley, G.J., Aukett, P.N. Studies of early hydration with class G oilwell cement using heatflow conduction calorimetry. *Cement and concrete Research*, 25, pp.426-432 (1995).

[BEN,97] Bentz D.P. – “Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development”. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, pp.3-21 (1997).

[BES,98] Le Bescop, P., Adenot, F., Galle, C., Lovera, P. Dégradation des matériaux à base de liants hydrauliques en milieu saturé – Application au comportement à long terme les colis « béton ». Rapport CEA Saclay et CEA Cadarache (1998).

[BOU,94] Bourdette, B. Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse (1994).

[BRE,97] Bresson, B. Etude de l'hydratation de C_3S à haute température et haute pression avec et sans adjonction de quartz broyé. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1997).

[BUR,99] Bureau, B., Silly, G., Buzare, J.Y., Legein, C., Massiot, D. From crystalline to glassy gallium fluoride materials: an NMR study of ^{69}Ga and ^{71}Ga quadrupolar nuclei. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 14, pp. 181–190 (1999).

[CAO,95] Cao, Y., Detwiler, R.J. Backscattered electron imaging of cement pastes cured at elevated temperatures. Cement and Concrete Research, vol.25, No.3, pp.627-638 (1995).

[CHO,03] Chowdhuri, S., Amalendu, C. Pressure effect on the tracer diffusion and orientational relaxation of hydrogen bonding solutes in ambient and supercooled water. Chemical Physics Letters, 373, pp. 79-86 (2003).

[CHR,04] Christensen, A.N., Jensen, R.J., Hanson, J.C. Formation of ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, Aft, and monosulfate, $Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminium oxide–calcium sulphate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Journal of Solid State Chemistry, No.177, pp.1944-1951 (2004).

[COL,05] Colston, S.L., Barnes, P., Jupe, A.C., Jacques, S., Hall C., Livesey, P., Dransfield, J., Meller, N., Maitland, G.C. An in situ synchrotron energy-dispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high temperature/autoclave conditions up to 130°C. Cement and Concrete Research, 35, pp. 2223-2232 (2005).

[CON,96] Cong, X., Kirkpatrick, R.J. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. Advanced Cement Based Materials, 3, pp. 144-156 (1996).

[COU,00] Courault, A.C. Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes. Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, Dijon (2000).

[DAM,92] Damidot, D., Glasser, F.P. Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 50°C and 85°C. Cement and Concrete Research, 22, pp. 1179-1191 (1992).

[DAM,93] Damidot, D., Glasser, F.P. Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 25°C and the influence of Na_2O . Cement and Concrete Research, 23, pp. 221-238 (1993).

[DAM,95] Damidot, D., Glasser, F.P. Investigation of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25°C by thermodynamic calculations. Cement and Concrete Research, 25, pp. 22-28 (1995).

[DAM,95a] Damidot, D., Nonat, A., Barret, P., Bertrandie, D., Zanni, H., Rassem, R. C_3S hydration in diluted and stirred suspension : (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetics steps. Advances in Cement Research, 7, pp.1-8 (1995).

[DAM,95b] D. Damidot, Manuscrit d'habilitation à diriger des recherches Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique, Description d'une Méthode pour Calculer les Diagrammes de

Phases Solides-Liquide. Application à l'étude de parties du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ en relation avec l'hydratation du ciment (1995)

[DAU,06] Daugaard Andersen, M., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 3–17 (2006).

[DEL,94] Delagrave, A., Pigeon, M., Revertégat, É. Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes *Cement and Concrete Research*, 24, pp. 1433-1443 (1994).

[DEL,96] Delagrave, A., Pigeon, M., Marchand, J., Revertégat, É. Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes (part II). *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 749-760 (1996).

[DUS,00] Dusseault M.B., Gray, M.N., Nawrocki, P.A. Why Oilwells Leak: Cement Behavior and Long-Term Consequences. *SPE 64733* (2000).

[EGE,89] Egeberg, P.K., Aagaard, P. Origin and evolution of formation waters from oil fields on the Norwegian Shelf. *Applied Geochemistry*, 4, pp. 131-142 (1989).

[ESC,98] Escalante-Garcia, J.I., Sharp, J.H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. *Cement and Concrete Research*, 28, pp.1245-1257 (1998).

[ESP,08] d'Espinose de Lacailierie J.B., Christian Fretigny, C., Massiot, D. MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czek model. *Journal of Magnetic Resonance*, 192, pp.244-251 (2008).

[EVJ,05] Evju, C., Hansen, S. The kinetics of ettringite formation and dilatation in a blended cement with β -hemihydrate and anhydrite as calcium sulphate. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 2310-2321 (2005)

[FAU,96] Faucon, P., Le Bescop, P., Adenot, F., Bonville, P., Jacquinet, J. F., Pineau, F., Felix, B. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1707–1715 (1996).

[FAU,97] Faucon, P. Durabilité du matériau béton : physico-chimie de l'altération par l'eau. Thèse de Doctorat de l'Université de Cergy Pontoise (1997).

[FAU,99] Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J.C., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H. Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *J. Phys. Chem. B*, 103, pp. 7796–7802 (1999).

[FON,93] Fontes, J.Ch., Matray, J.M. Geochemistry and origin of formation brines from the Parsi Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields. *Chemical Geology*, 82, pp. 83-101 (1993).

[GAI,08] Gaitero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research*, 38, pp.1112–1118 (2008)

[GER,97] Gérard, B., Pijaudier-Cabot, G., Laborderie, C. Coupled diffusion-damage modelling and the implication on failure due to strain localisation. *International Journal of Solids and Structures*, 35, pp. 4107-4120 (1998).

[GER,02] Gervais C., Ouki, S.K. Performance study of cementitious systems containing zeolite and silica fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials B93*, pp. 187–200 (2002).

[GLE,03] Gleize, P.J.P., Müller, A., Roman, H.R. Microstructural investigation of a silica fume–cement–lime mortar. *Cement & Concrete Composites*, 25, pp. 171–175 (2003).

[GUI 04] Guillon E. – Durabilité des matériaux cimentaires . Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles. Thèse de l'École normale supérieure de Cachan (2004).

[HAG,05a] Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagazaki, S. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1764-1775 (2005).

[HAG,05b] Haga, K., Shibata, M., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagazaki, S. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 943-950 (2005).

[HAL,98] Hall, Ch., Scrivener, K.L. Oilwell cement Clinkers – X-ray microanalysis and phase composition. *Advanced Cement Based Materials*, 7, pp. 28-38 (1998).

[HAR,02] Harris A.W., Manning M.C., Tearle W.M., Tweed C.J. Testing models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels, *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 731-746 (2002).

[HEW,04] Hewlett, P. Lea's chemistry of cement and concrete. Fourth Edition, edited by Peter C. Hewlett, ARNOLD publishers (1991).

[HID,01] Hidalgo, M.C., Cruz-Sanjulián, J. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza basin, Spain). *Applied Geochemistry*, 16, pp. 745-758 (2001).

[HON,99] Hong, S.Y., Glasser, F.P. Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1893–1903 (1999).

[HON,02] Hong, S.Y., Glasser, F.P. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 1101-1111(2002).

[JAC,06] Jacquemet, N. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).

[KAM,03a] Kamali, S. Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnement agressifs : lixiviation et température. Thèse de Doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (2003).

[KAM,03b] Kamali, S., Gérard, B., Moranville, M. Modelling the leaching kinetics of cement based materials – influence of materials and environment. *Cement and Concrete Composites*, 25, pp. 451-458 (2003).

[KLI, 98] Klimesch, D., Ray, A. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-lime-quartz slurries. The formation of hydrogarnet, *Thermochimica Acta* 316, pp149-154 (1998)

[KLU,96] Klur, I. Étude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, Paris (1996).

[KWA,95] Kwan, S., LaRosa, J., Grutzeck, M.W. ^{29}Si and ^{27}Al MASNMR Study of Stratlingite. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, pp. 1921-1926 (1995).

[LAG,00] Lagneau, V. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux ; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Thèse de Doctorat de L'Ecole des Mines de Paris (2000).

[LEA,98] Lea's chemistry of cement and concrete - fourth edition. Peter C. Hewlett - Arnold, (1998).

[LIP,71] Liptay, G. Atlas of Thermoanalytical Curves, Tome 3 (1971).

[LUK,95] Luke, K., Hall, Ch., Jones, T., Barnes, P. New technique for monitoring cement hydration under simulated well conditions. SPE 28958, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in San Antonio, TX, U.S.A. (1995).

[LUK,04] Luke, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 1725-1732 (2004).

[MAI,07] Mainguy, M., Longuemare, P., Audibert, A., Lécolier, E. Analyzing the Risk of Well Plug Failure after Abandonment. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP*, 62, pp. 311-324 (2007).

[MAS,93] Masse, S. Synthèse hydrothermale d'hydrates de silicate tricalcique – Analyse structurale en phase solide - Étude comparative avec les ciments utilisée pour chemiser les puits de pétrole. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (1993).

[MAS,02] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid state nmr spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, pp. 70–76 (2002).

[MAT,99] Matte, V., Moranville, M. Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites*, 21, pp.1–9 (1999).

[MED,01] **Méducin, F.** Etude des phases silicatées du ciment hydraté à haute pression et à haute température. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2001).

[MEL,04] **Meller, N., Hall, Ch., Jupe, A.C., Colton, S.L., Jacques, S.D.M., Barnes, P., Phipps, J.** The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150°C. *Journal of Materials Chemistry*, 14, pp. 428-435 (2004).

[MEL,05] **Meller, N., Hall, Ch., Phipps, J.S.** A new phase diagram for the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200°C. *Materials Research Bulletin*, 40, pp. 715-723 (2005).

[MIK,95] **Mikhail, S.A., Turcotte, A.M.** *Thermochimica acta*, 263, pp. 87-94 (1995).

[MIN,03] **Minard, H.** Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S , C_3A , sulfates alcalins. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France (2003).

[NOI,98] **Noïk, Ch., Rivereau, A., Vernet, Ch.** Novel cements materials for high-pressure/high-temperature wells. SPE 50589, SPE European Petroleum Conference held in The Hague, The Netherlands (1998).

[NOI,99] **Noïk, Ch., Rivereau, A.** Oilwell cement durability. SPE 56538, SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas, U.S.A. (1999).

[NOI,01] **Noïk, Ch., Rivereau, A., Vernet, C.** Slag for cementing a well, in particular an oil well. Brevet n° US 6,332,920, B1, 25 décembre 2001.

[NON,96] **Nonat, A., Lecoq, X.** The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled solution. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials*, Bergamo, Italie (1996).

[PAS,84] **Passaglia, E., Rinaldi, R.** Katoïte, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. *Bulletin de Minéralogie*, 107, pp. 605-618 (1984).

[PAU,00] **Paul, M., Glasser, F.P.** Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1869-1877 (2000).

[PEN,08] **Pena, P., Rivas Mercury, J.M., de Aza, A.H., Turrillas, X., Sobrados, I., Sanz, J.** Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures. *Journal of solid state NMR*, 181, pp.1744-1752 (2008).

[PER,05] **Perlot C.** Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse et de Sherbrooke (2005).

[PIV,04] **Pivonka, P., Hellmich, C., Smith, D.** Microscopic effects on chloride diffusivity of cement pastes—a scale-transition analysis. *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 2251-2260 (2004).

[PLA,02] Planel, D. Les effets couples de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons. Thèse de Doctorat de l'Université de Marne la Vallée (2002).

[PLA,03] Plassais, A. Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (2003).

[POR,01] Porteneuve, C. Caractérisation de bétons par R.M.N. : application à l'étude de l'altération par l'eau. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2001).

[POR,02] Porteneuve, C., Korb, J.P., Petit, D., Zanni, H. Structure–texture correlation in ultra-high-performance concrete A nuclear magnetic resonance study. *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 97-101 (2004).

[RAH,99] Rahman M.M., Nagasaki S., Tanaka S. (1999) A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si>1. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1091–1097.

[REV,92] Revertegat E., Richet C., Gégout P. Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 22, pp. 259–272 (1992).

[RIC 04] Richet, C., Gallé, C., le Bescop, P., Peycelon, H., Bejaoui, I., Tovenat, I., Pointeau, I., l'Hostis, V., Lovera, P. Dossier de synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des colis : dossier de référence phénoménologique « colis béton » 2004. Rapport technique CEA, CEA-RT-DPC/SCCME 04-679-A, 325 p. (2004).

[RIM,08] Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffé, B., Brunet, F. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 1038–1048 (2008).

[SAI,00] Saito, H., Deguchi, A. Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method. *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1815–1825 (2000).

[SAO,04] Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. Study of oilwell cements by solid-state NMR. *Comptes Rendus Chimie*, 7, pp. 383–388 (2004).

[SAO,06a] Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperature and pressures, Part I: class G oilwell cement. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 71–78 (2006).

[SAO,06b] Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperature and pressures, Part II: low permeability class G oilwell cement. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 428–433 (2006).

[SEE,90] Seewald, J.S., Seyfried, W.E. Experimental determination of portlandite solubility in H₂O and acetate solutions at 100-350°C and 500 bar: constraints on calcium hydroxide and calcium acetate complex stability. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 55, pp. 659–669 (1990).

[TAY,97] Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. 2nd edition, edited by Thomas Telford (1997).

[TAY,01] **Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L.** Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 683–693 (2001).

[THI,05] **Thiery, M.** Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications structurales et hydriques. Thèse de doctorat de l'ENPC (2005).

[TOG,98] **Tognazzi C.** Couplages fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse (1998).

[TRU,00] **Truc, O., Ollivier, J.P., Carcassès, M.** A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 217–226 (2000).

[VdL,01] **Van der Lee, J., De Windt, L.** Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, pp. 265–282 (2001).

[VdL,02] **Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P.** Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. *Developments in Water Science*, 47, pp. 599–606 (2002).

[VdL,03] **Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P.** Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, 39, pp. 265–275 (2003).

[VER,68] **Verbeck, G.J., Helmuth, R.** Structure and physical properties of cement paste. Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, part III, pp 1–32, (1968).

[VER,02] **Vernet, C., Alonso, C., Andrate, C., Castellote, M., Llorente, I., Hidalgo, A.** A new leaching test based in a running water system to evaluate long-term water resistance of concrete. *Advance in Cement Research*, 14, pp. 157–1668 (2002).

[VIC,08] **Vichot, A., Ollivier, J.P.** La durabilité des bétons—Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement. 2^{ème} édition, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées (ENPC), 870 p (2008).

[VLA,99] **Vlachou, P.V., Piau, J.M.** Physicochemical study of the hydration process of an oilwell cement slurry before setting. *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 27–36 (1999).

[WIE,82] **Wieker, W., Grimmer, A.R., Winkler, A., Mägi, M., Tarmak M., Lippmaa E.** Solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å tobermorites *Cement and Concrete Research*, 12, pp. 333–339 (1982).

[WIN,07a] **De Windt, L., Badreddine, R.** Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste. *Waste Management*, 27, pp. 1638–1647 (2007).

[WIN,07b] **De Windt, L., Badreddine, R., Lagneau, V.** Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials*, 139, pp. 529–536 (2007).

[WU,84] Wu, Z., Young, J.F. The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica. *Journal of Material Science*, 19, pp. 3477–3486 (1984).

[YAN,06] Yang, C.C. On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 1304–1311 (2006).

[ZAN,95] Zanni, H., Cheyrezy, M., Maret, V., Philipipot, S., Nieto, P. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR. *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 93–100 (1995).

[ZHO,96] Zhou, X., Lin, X., Huo, M., Zhang, Y. The hydration of saline oil-well cement. *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1753–1759 (1996).

[ZHO,01] Zhou, Q., Glasser, F.P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^\circ\text{C}$. *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1333–1339 (2001).

Résumé

Cette thèse avait pour objectif principal de mieux comprendre le comportement de matériaux cimentaires soumis à la lixiviation en conditions de fond de puits.

Un montage expérimental a été mis au point permettant de réaliser des lixiviations de matériaux cimentaires en température et pression, avec un renouvellement permanent du fluide agressif correspondant ici à une saumure contenant des carbonates.

Les essais qui ont été effectués à 80°C-1 bar, 80°C-70 bar et 80°C-200 bar, ont mis en évidence un fort effet de la pression conduisant à un mécanisme d'altération des pâtes de ciment différent de celui observé à pression atmosphérique. L'épaisseur dégradée est plus élevée que le front de dissolution totale de la portlandite car il existe une zone de dissolution partielle de ce minéral qui croît rapidement au sein de l'échantillon et qui souvent remplace tout le cœur non altéré des échantillons. Cette zone est également le siège de précipitations secondaires conduisant à une succession de fronts de dissolution – précipitation (et carbonatation dans notre cas), qui complexifient nettement le mécanisme d'altération.

Ainsi, il n'est pas possible d'extrapoler des résultats obtenus à pression atmosphérique sur des pâtes de ciment pour des pressions plus élevées. Ceci ne semble pas être le cas pour des matrices cimentaires à haute performance qui sont également très peu altérées, même à pression élevée.

Les simulations effectuées à l'aide du code de transport réactif HYTEC ont permis de reproduire les principaux résultats expérimentaux uniquement réalisés à pression atmosphérique. Toutefois des simulations originales en 2D ont permis d'optimiser le dispositif expérimental et surtout de comparer les différents dispositifs de lixiviation utilisés durant la thèse.

Mots-clés : ciment de puits, stockage géologique du CO₂, saumure, lixiviation, hautes pressions, modélisation, durabilité.

Abstract

This thesis had as a principal objective to better understand oilwell cement behaviour during leaching under downhole conditions.

A specific device was developed, making it possible to carry out leaching tests on cement pastes in temperature and pressure, with a permanent renewal of the aggressive fluid corresponding here to a brine containing carbonates.

The tests which were carried out at 80°C-1 bar, 80°C-70 bar and 80°C-200 bar, highlighted a strong effect of the pressure leading to a mechanism of deterioration of the cement pastes different from that observed at atmospheric pressure. The degraded thickness is larger than the zone of total dissolution of the portlandite because there is a zone of partial dissolution of this mineral which grows quickly within the sample and which often replaces all the undegraded parts of the samples. Secondary precipitations, leading to a succession of areas of dissolution - precipitation (and carbonation in our case), are observed in this zone. This makes more complex the mechanism of deterioration.

Thus, it is not possible to extrapolate results obtained at atmospheric pressure on cement pastes for higher pressures. This does not seem to be the case for high performance cementitious matrices which are also undegraded even at high pressure.

The simulations carried out using the code of reactive transport HYTEC made it possible to reproduce the experimental results only carried out at atmospheric pressure. However, original simulations in 2D made it possible to optimize the experimental device and especially to compare the different devices of leaching during the study.

Key words: oilwell cement, CO₂ geological storage, brine, leaching, high pressures, modelling, durability.